



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Aplicación de procesos Fenton para la
reducción de cafeína en aguas

Autora

Sandra Tornos Portero

Directora

Rosa Mosteo Abad

Grado en Ingeniería Química

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Septiembre de 2015

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zagan

<http://zagan.unizar.es>



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al trabajo fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Sandra Tornos Portero

con nº de DNI 73026530-N en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo

de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la

Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)

Aplicación de procesos Fenton para la reducción de cafeína en aguas

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada
debidamente.

Zaragoza, 25 de Septiembre del 2015

Fdo: _____

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dar las gracias en primer lugar a Rosa Mosteo Abad por ofrecerme este trabajo y su dedicación brindada, lo cual ha hecho posible la realización de este trabajo de investigación.

Una especial mención a las personas que componen el laboratorio de calidad y tratamiento de Aguas por todo lo que me han ayudado.

También a mi familia a mis amigos y a Samuel, por estar siempre ahí.

Aplicación de procesos Fenton para la reducción de cafeína en aguas

RESUMEN

El proceso Fenton es un proceso de oxidación avanzada que se basa en procesos fisicoquímicos que producen cambios profundos en la estructura química de los contaminantes; involucran la generación y uso de especies reactivas del oxígeno, como el radical hidroxilo (ROS), el cual posee efectividad para la oxidación de materia orgánica y posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 .

A partir del proceso Fenton convencional, se estudian otras posibles modificaciones como por ejemplo, proceso Fenton asistido con luz solar (Fe/H₂O₂/UV) o el proceso Fenton con catalizadores heterogéneos que sustituyen a los de hierro disueltos.

En este proyecto, se selecciona y analiza la cafeína como contaminante emergente debido a su elevada persistencia y solubilidad en aguas. Se trata de un compuesto orgánico oxidable químicamente, aunque su oxidación total (mineralización completa) a CO₂ puede estar limitada, formando subproductos intermedios de mayor grado de oxidación (aldehídos y ácidos carboxílicos), los cuales son mucho más difícilmente oxidables.

El objetivo principal de este proyecto de investigación se centra en la aplicación de distintos procesos Fenton tanto convencionales como modificados para la eliminación de cafeína, contaminante orgánico emergente persistente presente en las aguas. Se analiza la influencia del tipo de catalizador utilizando tanto homogéneo como heterogéneo, la dosis de los reactivos empleados (agente oxidante y catalizador), el pH de la reacción, así como la matriz acuosa en la que esta presenta la cafeína.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se concluye que el proceso Fenton asistido con luz solar es capaz de degradar la cafeína presente en aguas. El pH y el catalizador utilizado tienen una fuerte influencia en la reducción de cafeína. Se alcanzan rendimientos de reducción de cafeína en agua residual depurada del 74% a los 60 minutos de tratamiento Fenton asistido con luz solar utilizando 2 g/l del catalizador seleccionado y 88 mg de H₂O₂.

ÍNDICE

Memoria

CAPÍTULO 1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
2.1	Procesos Fenton	3
2.1.1	Proceso Fenton convencional	3
2.1.2	Procesos Fenton modificados	4
2.2	Contaminantes emergentes.....	6
CAPÍTULO 3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	9
3.1	Metodología analítica	9
3.2	Muestras	9
3.2.1	Matriz agua destilada	9
3.2.2	Matriz agua de salida de planta de lodos activos.....	10
3.3	Materiales e instrumentación	11
3.3.1	Reactivos y materiales.....	11
3.3.2	Catalizadores.....	12
3.3.3	Equipos.....	13
3.4	Ensayos de oxidación	13
3.4.1	Descripción del procedimiento	13
3.4.2	Condiciones de operación de los diferentes ensayos.....	14
CAPÍTULO 4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
4.1	Estudios preliminares. Ensayos control	19
4.2	Ensayos de oxidación tipo Fenton	19
4.2.1	Proceso Fenton con FeCl ₃ asistido con luz solar.....	19
4.2.2	Proceso Fenton con catalizador heterogéneo asistido con luz solar.....	22

4.2.3	Comparación de resultados.....	33
CAPÍTULO 5.	CONCLUSIONES	39
CAPÍTULO 6.	BIBLIOGRAFÍA	41

Anexos

ANEXO I. METODOLOGÍA ANALÍTICA	45
I.I. pH	45
I.II. Turbidez	45
I.III. Conductividad	45
I.IV. Sólidos en suspensión totales (SST)	45
I.V. Fe disuelto	46
I.VI Demanda química de oxígeno	46
I.VII Cafeína.....	46
I.VIII. Carbono orgánico disuelto (COD).....	47
ANEXO II. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR EXPERIMENTAL	49
II.I. Equipos empleados para la caracterización.....	49
II.II. Fases cristalinas.....	50
ANEXO III. RESULTADOS.....	53
III.I. Ensayos de oxidación.....	53
<i>III.I.II Proceso Fenton con FeCl₃ asistido con luz solar.....</i>	<i>53</i>
<i>III.I.I Proceso Fenton con catalizador heterogéneo asistido con luz solar</i>	<i>54</i>

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son una alternativa tanto para el tratamiento de aguas residuales como para la purificación y desinfección de aguas. Estos procesos se basan en la generación de especies de oxígeno muy reactivas (ROS) que atacan a la mayoría de los compuestos orgánicos con velocidades de reacción normalmente del orden de 10^6 - $10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. La versatilidad de estos procesos es elevada debido a que existen diversas formas de producción de este tipo de radicales, adaptándose a la mejor forma de llevar a cabo el tratamiento.

Los procesos de oxidación avanzada se suelen clasificar de diferentes formas, teniendo en cuenta la fase de reacción (heterogénea o homogénea) o el método de generación de ROS (químico, electroquímico, sonoquímico, fotoquímico). Los POA más utilizados se muestran en la figura 1 (Mosteo, 2006)

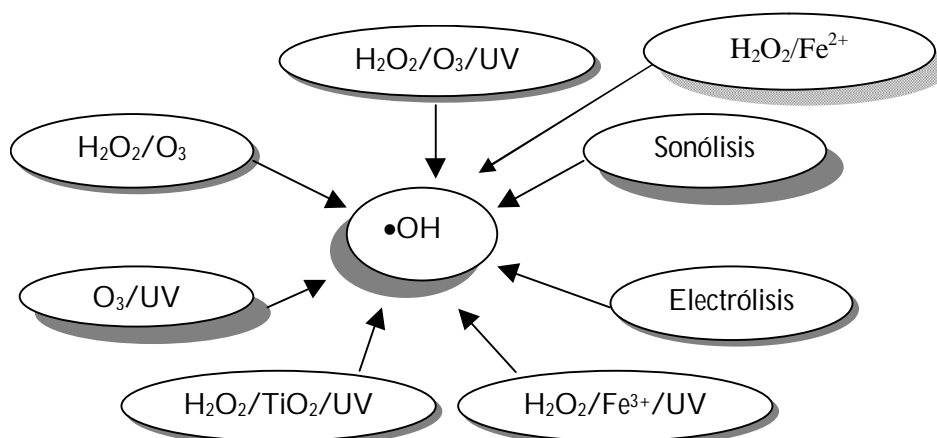


Figura 1: Principales procesos de oxidación avanzada.

El proceso Fenton convencional se basa en la utilización de sales de hierro en disolución junto con peróxido de hidrógeno a un pH 3. Esta técnica se basa en la capacidad de las especies de Fe^{3+} para la producción de ROS de elevado potencial oxidante a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno (Grieken, 2010).

A partir del proceso Fenton convencional, se estudian otras posibles modificaciones como por ejemplo, proceso Fenton asistido con luz solar ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) o el proceso Fenton con catalizadores heterogéneos que sustituyen a las de hierro disueltas.

La técnica Fenton asistidas con luz solar ($\text{luz}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), es una de las tecnologías de oxidación avanzada que parecen más adecuadas, eficaces, fiables y económicas para operar en condiciones ambientales, presión atmosférica y temperatura ambiental. En los tratamientos basados en tecnologías Fenton asistido con luz solar, el número de variables que influyen en el sistema es elevado y por ese motivo es interesante determinar la influencia del mayor número posible de estas, como por ejemplo, el pH, la fuente de hierro o las dosis de los reactivos.

En este proyecto, se selecciona la cafeína como contaminante emergente debido a su elevada persistencia y solubilidad en el agua (Rosa et al., 2009). Se trata de un compuesto orgánico oxidable químicamente, aunque su oxidación total (mineralización completa) a CO_2 puede estar limitada, formando subproductos intermedios de mayor grado de oxidación (aldehídos y ácidos carboxílicos), los cuales son mucho más difícilmente oxidables.

El objetivo principal de este proyecto de investigación se centra en la aplicación de distintos procesos Fenton modificados para la eliminación de cafeína, contaminante orgánico emergente persistente presente en las aguas.

Para poder cumplir el objetivo de este proyecto, se considera necesario analizar algunas de las variables que afectan al proceso Fenton modificado aplicado a la reducción de contaminantes orgánicos:

- El catalizador a utilizar: se diferencian en catalizadores homogéneos (sales de hierro disueltas) o catalizadores heterogéneos (hematita, goetita y catalizador sintetizado en el laboratorio).
- La dosis de los reactivos empleados: como agente oxidante se emplea peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y como catalizador hierro (Fe).
- El pH de reacción: se utiliza pH ácido y pH neutro.
- La matriz acuosa empleada: se aplica el tratamiento Fenton en matriz de agua destilada y en matriz de agua de salida de la planta de lodos activos.

Como consecuencia de la consecución de los objetivos establecidos se pretende determinar las mejores condiciones para la reducción de la cafeína, teniendo en cuenta tanto la reducción de dicha sustancia como la viabilidad del tratamiento.

El presente proyecto fin de grado se ha realizado dentro del grupo de investigación consolidado (T33) "Calidad y Tratamiento de Aguas" perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Este trabajo ha sido financiado a través de la DGA-FSE.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Procesos Fenton

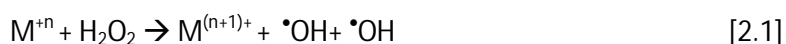
2.1.1 Proceso Fenton convencional

La reacción Fenton fue descubierta por H.J.H. Fenton en 1894 y se puede definir como la generación catalítica de radicales hidroxilo, ROS primaria, formada a partir de la reacción en cadena entre el ión ferroso o férrico y el peróxido de hidrógeno. (Yajaira et al., 2007).

La oxidación generalmente ocurre en rangos ácidos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas, y utilizando equipamiento convencional. Durante años el descubrimiento de Fenton sólo atrajo el interés por descifrar el mecanismo detallado por el cual tiene lugar la oxidación. Aún cuando no ha sido posible desarrollar un modelo cinético detallado, se sabe que la oxidación involucra un gran número de productos de reducción y reacciones elementales. El radical hidroxilo es muy reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. Existen una gran variedad de compuestos orgánicos que se pueden degradar con el reactivo Fenton en muchos casos y además un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, uso de radiación, pH o concentración de catalizador y oxidante. Las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad (Salas et al., 2008).

El proceso Fenton es un proceso de oxidación avanzada que se basa en procesos fisicoquímicos que producen cambios profundos en la estructura química de los contaminantes; involucran la generación y uso de especies reactivas del oxígeno, como el radical hidroxilo (ROS), el cual posee efectividad para la oxidación de materia orgánica y posee propiedades adecuadas para atacar a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 (Domènech et al., 2012).

Las reacciones de Fenton convencional fueron postuladas por Haber-Weis. En este mecanismo se muestra que el agente oxidativo efectivo en la reacción Fenton es el radical hidroxilo ($\bullet OH$). La reacción Fenton puede ser resumida mediante la ecuación 2.1. (Mosteo, 2006).



M = metal de transición (Fe)

Los radicales $\bullet OH$ tienen un potencial de oxidación muy elevado (Yoon et al., 2000) y atacan a casi todos los compuestos orgánicos. La regeneración del metal puede llevarse a cabo mediante diferentes reacciones. Para Fe^{2+} , el esquema más aceptado se presenta en las ecuaciones 2.2 - 2.8 (Sychev et al., 1995).



A pH < 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena.



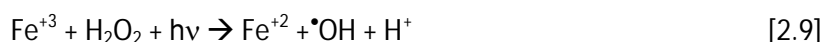
Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H₂O₂/substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la reducción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a degradar siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el $\cdot\text{OH}$. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción (Blanco et al., 2001).

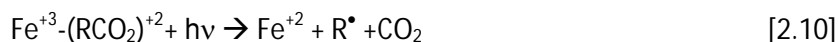
2.1.2 Procesos Fenton modificados

Una de las principales modificaciones respecto al Fenton convencional es el uso de radiación solar.

Si la reacción se lleva a cabo en presencia de radiación, la velocidad de reacción aumenta considerablemente; este tipo de reacción fotoasistida se denomina Reacción Foto-Fenton (ecuación 2.9) (Mosteo, 2006).



El efecto positivo de la radiación en la velocidad de reducción es debido a la regeneración del ion ferroso (Fe²⁺) mediante fotorreducción de los iones férricos (Fe³⁺). Los nuevos iones ferrosos generados reaccionan con H₂O₂ generando un segundo radical $\cdot\text{OH}$ e ion férrico (ecuación 2.2) y el ciclo continúa. Además el ion férrico puede formar complejos estables que son fotoquímicamente activos y generan de nuevo iones ferrosos (ecuación 2.10).



También pueden participar aunque en menor medida las reacciones de fotólisis del peróxido de hidrógeno (ecuación 2.11).



La técnica Foto-Fenton depende de diversos parámetros que pueden modificar de forma sustancial la velocidad de reducción: la concentración de iones hierro, concentración de H_2O_2 , concentración inicial del contaminante, el pH del medio, la temperatura, intensidad de la radiación entre otros. A continuación se describen los efectos de alguno de estos parámetros (Mosteo, 2006).

- Efecto del pH: El pH del medio influye en la generación de ROS y en la eficiencia de oxidación de estos. Para valores de pH superiores a 4, se produce una disminución de la reducción debido a la precipitación del hierro como derivados de hidróxido, reduciendo la disponibilidad de hierro y la transmisión de radiación. En el caso de procesos heterogéneos se puede trabajar a pH cercanos al neutro
- Efecto de la temperatura: La velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura, pero a temperaturas por encima de 40-50 °C la eficiencia del peróxido disminuye debido a la descomposición acelerada del mismo en oxígeno y agua. Una forma práctica de aplicar el reactivo es a temperaturas entre 20 y 40 °C.
- Efecto de la concentración de H_2O_2 : La velocidad de reducción aumenta con la concentración de peróxido de hidrógeno y se debe al aumento de radicales hidroxilo producidos. Sin embargo a partir de cierta concentración de H_2O_2 comienza a ser importante la reacción representada mediante la ecuación 2.5 que se traduce en una disminución de radicales hidroxilo. La concentración óptima de H_2O_2 depende de la naturaleza y concentración de la materia orgánica a tratar, así como de la concentración de hierro presente en la reacción. En este proyecto se ha utilizado la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 2$, de manera que la cantidad de H_2O_2 a añadir será el doble que los mg de DQO.
- Efecto de la concentración de hierro: La velocidad de reducción se incrementa con la concentración de hierro como consecuencia de una mayor producción de radicales hidroxilo (ecuación 2.2), pero de la misma manera que sucede con el peróxido de hidrógeno a partir de cierta concentración la eficacia de la reacción comienza a disminuir. Es deseable que la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ sea lo más pequeña posible, para intentar evitar la posible recombinación entre ambos y reducir la producción de complejos de hierro. Relaciones molares óptimas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ de entre 10 y 100 han sido propuestas por diversos autores cuando el proceso se lleva a cabo en fase homogénea.

Una limitación inherente a los sistemas Fenton en fase homogénea es que todos los reactivos incluido el catalizador, se encuentran en disolución y la recuperación del hierro es costosa requiriendo pasos adicionales de separación, lo que incrementa los costes del tratamiento.

En los últimos años, el desarrollo y uso de catalizadores de hierro heterogéneos en procesos Fenton modificados se está convirtiendo en un tema interesante para evitar tener que realizar la separación posterior del catalizador del vertido tratado y poder trabajar a pHs más neutros con la ventajas que esto genera (Fernández et al., 1999).

2.2 Contaminantes emergentes

Se consideran contaminantes emergentes a los compuestos orgánicos de distinto origen, procedentes principalmente de productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal o de uso diario, aditivos industriales, esteroides, hormonas y subproductos de la desinfección de agua (Marques et al., 2013). Además, muchos de ellos, como por ejemplo los retardantes de llama bromados, los detergentes de tipo alquilfenol etoxilado y algunos fármacos, presentan como característica principal su carácter disruptor endocrino, lo que implica que una exposición a los mismos puede dar lugar a alteraciones en el crecimiento, desarrollo, reproducción y comportamiento de los organismos vivos, de las que una de las más alarmantes y mejor documentadas es la feminización en organismos acuáticos superiores (Barceló et al., 2011).

Los compuestos farmacéuticos, los cuales contienen la mayoría de ellos una considerable cantidad de cafeína, constituyen un grupo de compuestos médicos tanto para uso animal como humano muy utilizados en todo el mundo. Las concentraciones a las que se han encontrado en aguas superficiales (como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas de depuración de aguas) o en aguas subterráneas (debido a la escasa atenuación que experimentan algunos compuestos durante la filtración a través de suelos) se sitúan normalmente en el rango de ng/L o µg/L, mientras que en suelos y sedimentos, en donde pueden persistir durante largos periodos de tiempo (la vida media del ácido clofibrico, por ejemplo, se estima en 21 años), alcanzan concentraciones de hasta g/Kg. Pero lo que ha despertado una mayor preocupación ha sido el hallazgo de algunos de ellos (como el ibuprofeno, el diclofenac, la carbamacepina, o el ácido clofibrico) en aguas potables (Barceló et al., 2011).

En muchos casos, las consecuencias de su presencia en el medio ambiente no están aún claras, pero en otros el riesgo parece evidente, y alarmante. Así, por ejemplo, el diclofenac, aparte de afectar a los riñones en los mamíferos, se ha asociado (como consecuencia de su uso en veterinaria) con la desaparición de los buitres blancos en la India y Pakistán, lo que supone, según el autor de este estudio, (un desastre ecológico. Por todo esto, se consideran un problema ambiental. (Barceló et al., 2011).

En este proyecto, se selecciona y analiza la cafeína como contaminante emergente debido a su elevada persistencia y solubilidad en los efluentes de depuradoras (Rosal et al., 2009). Se trata de un compuesto orgánico oxidable químicamente, aunque su oxidación total (mineralización

completa) a CO_2 puede estar limitada, formando subproductos intermedios de mayor grado de oxidación (aldehidos y ácidos carboxílicos), los cuales son mucho más difícilmente oxidables.

Su fórmula química es $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ y su estructura molecular se muestra en la Figura 2. (Altabás, 2015).

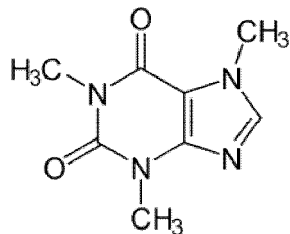


Figura 2: Estructura molecular de la cafeína

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Metodología analítica

En la Tabla 1 se muestran los parámetros, la metodología analítica y la instrumentación utilizada en el análisis de muestras de agua.

Tabla 1: Métodos analíticos e instrumentación

Parámetro	Método	Equipo	Marca y modelo	Rango	Error
pH	4500-HB Standard Methods	pH-metro	CRISON GLP 21	1-14	± 0,02
Demanda química de oxígeno	EPA 410.4	Fotómetro Multi- parámetro	Hanna HI 83099	0-1500 mg/l	± 1 mg/l
Cafeína	ANEXO I	Espectrofotómetro Abs 272,5 nm	Helios UV-VIS ThermoSpectronic	1-50 mg/l	-
Carbono orgánico disuelto	5310-B Standard Methods	Analizador de COD	SHIMADZU, COD-V _{CSH}	Cl: 0 a 25000 mg/l Cl: 0 a 30000 mg/l	5-10%
Hierro disuelto	EPA 410.4	Fotómetro Multi- parámetro	Hanna HI 83099	0-1500 mg/l	± 1 mg/l

En el ANEXO I se desarrolla de manera más detallada la metodología y la instrumentación utilizada.

3.2 Muestras

Para la experimentación de este trabajo se utilizan dos matrices diferentes de agua, las cuales se detallan en los apartados 3.2.1 y 3.2.2.

3.2.1 Matriz agua destilada

Para la realización de los ensayos de oxidación se prepara una muestra de cafeína en agua destilada con una concentración teórica de 45 mg/l. La elección de esta concentración se debe a la solubilidad de la cafeína, ya que el límite de solubilidad de la cafeína es 50 mg/l. Esta concentración también ha sido utilizada en otros proyectos (Altabás, 2015) dentro del grupo de investigación de Calidad y Tratamiento de las aguas.

En la Tabla 2, se muestran las características físico-químicas de la muestra objeto de estudio.

Tabla 2: Caracterización muestra de agua destilada

Parámetro	Valor
pH	5,2
Absorbancia	2,3 mg/l
DQO	24 mg O ₂ /L
Carbono orgánico disuelto (COD)	25,3 mg/l
Cafeína	45 mg/l

3.2.2 Matriz agua de salida de planta de lodos activos

Se realizan ensayos de oxidación en una matriz de agua residual depurada fortificada con cafeína (45 mg/l), procedente de la planta de lodos activos localizada en el laboratorio de Calidad y Tratamientos de aguas de la Universidad de Zaragoza. Esta planta se muestra en la Figura 3.

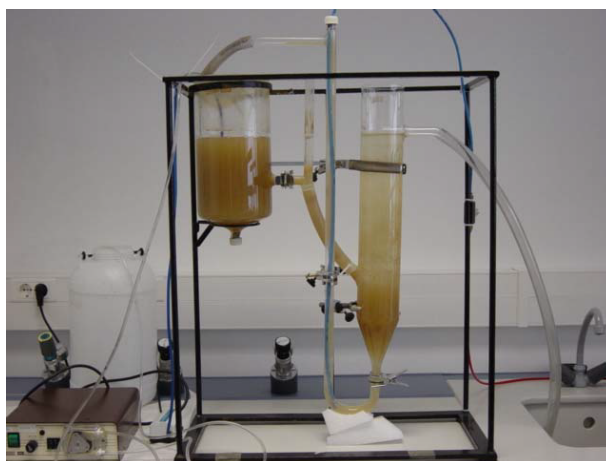


Figura 3: Esquema planta lodos activos

En Tabla 3, se muestran los principales parámetros físico-químicos analizados en la matriz objeto de estudio.

Tabla 3: Caracterización del agua de salida de planta de lodos activos

Parámetro	Valor
pH	7,6
Conductividad	801 μ S/cm
Turbidez	8,5 UNT
Sólidos suspendidos totales	40 mg/l
DQO	44 mg O ₂ /L
Carbono orgánico total (COD)	36,4 mg/l
Cafeína	45 mg/l
Absorbancia	2,5 mg/l

3.3 Materiales e instrumentación

3.3.1 Reactivos y materiales

Los reactivos utilizados a lo largo de toda la experimentación son los siguientes:

- Cafeína anhidra: C₈H₁₀N₄O₂, marca Panreac.
- Peróxido de hidrógeno: disolución H₂O₂, 30% p/v, calidad para análisis, marca Panreac.
- Cloruro de hierro(III): reactivo sólido FeCl₃·6H₂O >98%, marca Panreac.
- Ácido sulfúrico: disolución H₂SO₄ 96%, calidad para análisis, marca Panreac.
- Hidróxido de sodio: NaOH en perlas de Carlo Erba.
- Hematita, Iron (III) oxide, red (99,8% - Fe) de Strem Chemical.
- Goetita Iron (III) hydroxide (99+%) de Alfa Aesar.
- Nitrato de sodio: NaNO₃, marca Panreac.
- Ácido clorhídrico: HCL (1N), marca Carlo Erba.
- Agua destilada.
- Recipientes de borosilicato de 250 ml.

3.3.2 Catalizadores

3.3.2.1 Catalizador homogéneo

Como catalizador homogéneo se utiliza $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2M) disuelto en agua hasta una concentración de 1,6 mg Fe/l.

3.3.2.2 Catalizadores heterogéneos

En este trabajo de investigación se utilizan dos óxidos de hierro comerciales (hematita y goetita) y se realiza la síntesis de un catalizador de hierro en el laboratorio.

Comerciales

Entre las especies de hierro sólidas que se pueden utilizar en los sistemas tipo Fenton asistidos con luz solar, la hematita y goetita son una elección razonable debido a su alta fotoactividad que es promovida por la fácil fotorreducción de las especies Fe^{3+} a Fe^{2+} (Demarchis et al., 2015).

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) son los óxidos de hierro más comunes en el medio ambiente y de mayor estabilidad termodinámica.

En el presente proyecto se utilizan dos óxidos de hierro comerciales, reactivo de referencia a nivel mundial. Se trata de hematita (Strem Chemicals) y goetita en polvo (Alfa Aesar), con una pureza superior a 99.8%.

Síntesis de catalizador

Se utiliza un tercer catalizador, preparado en el laboratorio y para ello se utiliza el procedimiento desarrollado por Sugimoto et al., (1998) para la síntesis de hematita. El procedimiento se describe a continuación:

Primero se añade una disolución de 45 ml de NaOH (6M) gota a gota sobre otra disolución de 50 ml de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2M) bien agitada mediante un agitador. Una vez mezcladas estas dos disoluciones, se agita durante 10 minutos y se calienta durante 6 horas a 100°C . Durante este tiempo se convierte el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en $\beta\text{-FeOOH}$. Este precipitado formado, se lava dos veces con NaNO_3 (0,5M). Esta disolución se utiliza en lugar de agua para facilitar la sedimentación de las partículas más finas de $\beta\text{-FeOOH}$.

A continuación se añade agua pura hasta hacer 200 ml de dispersión y se hacen alícuotas de 20 ml a las que se les añade 1,2 ml de HCl (1M) y 8,8 ml de agua. Estas alícuotas con los reactivos añadidos se dejan en un horno a 100°C durante dos días.

El catalizador sintetizado se caracteriza mediante Difracción y Fluorescencia de Rayos X para determinar la composición elemental. En el ANEXO II y III se describen los equipos utilizados para realizar estos análisis y los resultados, los cuales muestran que el catalizador obtenido es un óxido de hierro ($\text{FeO}(\text{OH})$) diferente a la hematita.

3.3.3 Equipos

Cámara solar

Se emplea como fuente de irradiación una cámara solar Atlas Suntest CPS+/XLS+ (Figura 4).



Figura 4: Cámara solar

Esta cámara está equipada con una lámpara de Xenón que emite luz a una longitud de onda entre 290 y 800 nm, simulando la luz solar natural. Mediante dos filtros que cubren la lámpara, uno de cuarzo y otro adicional de ventana (Xenochrome 320), se consigue la emisión del rango de radiación necesario, que comprende las radiaciones UVA y visible, ya que el filtro de ventana intercepta las longitudes de onda por debajo de los 320 nm, eliminando el rango UVB (Altabás, 2015).

La intensidad de la irradiación utilizada para todos los experimentos es de 500 W/m^2 , que corresponde con el 50% de AM1 (AM1 se refiere a la intensidad de la radiación solar natural en el mediodía ecuatorial) (Mosteo et al., 2013). Esta intensidad de radiación es utilizada por diversos autores en sus estudios (Lanao et al., 2012; Rodríguez-Chueca et al., 2013). Además, la cámara dispone de un regulador de intensidad y un control de temperatura.

3.4 Ensayos de oxidación

3.4.1 Descripción del procedimiento

Para conocer el posible efecto individual del pH, la presencia de H_2O_2 y la luz en la reducción de la cafeína presente en aguas se realizan varios ensayos control sin la adición de la fuente de hierro correspondiente en todos los experimentos. En los experimentos control que se estudia el efecto de la luz y del pH no se adiciona H_2O_2 ni fuente de hierro.

Todos los experimentos tipo Fenton se llevan a cabo en presencia de luz solar con una fuente de irradiación artificial. La temperatura máxima que se alcanza en la cámara de radiación es 35°C , fijado mediante el controlador de temperatura.

Para la realización de los ensayos tipo Fenton se añaden 100 ml de la muestra acuosa correspondiente, a un reactor de borosilicato de 250 ml. A la muestra se añade la concentración seleccionada de catalizador de hierro y de peróxido de hidrogeno para cada ensayo, ajustando en último lugar el pH de manera que el pH inicial medido, será una vez

añadido el catalizador de hierro. Una vez ajustadas las condiciones de operación, el reactor se coloca en el interior de la cámara solar con un agitador magnético, cuya función es proporcionar un medio aireado y una mezcla perfecta durante los experimentos.

Una serie de ensayos se realizan al pH de la muestra y otra serie se realiza a pH ácido ajustándose mediante la adición de H_2SO_4 .

La dosis de catalizador utilizado en este proyecto, depende de si la fuente de hierro es homogénea o heterogénea. En los experimentos tipo Fenton con sales de hierro, se utiliza la relación Fe/H_2O_2 en un rango de 1/10 hasta 1/100. En el caso de utilizar catalizadores heterogéneos, la dosis escogida de catalizador se encuentra entre 0,25 y 5 g/l ya que han sido utilizadas por algunos autores en sus investigaciones (Fonseca, 2008). Aunque en el capítulo de resultados de la presente memoria solo se analizan las concentraciones dentro del rango 0,5 a 2 g/l, los resultados obtenidos para todas las concentraciones seleccionadas se muestran en el ANEXO III.

La cantidad de H_2O_2 se calcula en base a la relación $H_2O_2/DQO = 2$ (Apartado 2.1.2).

Los tiempos de tratamiento varían entre 30, 45 y 60 minutos en base a referencias bibliográficas (Lonfat et al., 2015). No se realizan tomas de muestras intermedias puesto que el análisis de los parámetros de control seleccionados siempre se realiza a tiempo inicial y final.

Los parámetros de control son: análisis de la cafeína mediante espectrofotometría, análisis del carbono orgánico disuelto, pH, análisis del hierro disuelto y concentración de H_2O_2 . Los métodos de análisis utilizados se muestran en la Tabla 1.

Todos los ensayos se realizan por duplicado, por lo que los resultados son la media de los dos análisis realizados.

3.4.2 Condiciones de operación de los diferentes ensayos

En las tablas 4, 5, 6 y 7 se muestra un resumen de los ensayos incluidos en la presente memoria y las condiciones de operación utilizadas. En el ANEXO III se incluyen tanto las condiciones de operación como los resultados los ensayos realizados.

3.4.2.1 Experimentos Fenton con $FeCl_3$ asistidos con luz solar

En este caso se realizan los experimentos a un solo tiempo, 60 min. Para seleccionar la dosis de hierro y H_2O_2 se utilizan rangos de Fe/H_2O_2 entre 1/10 y 1/100 los cuales son considerados como óptimos. Las condiciones de operación seleccionadas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Condiciones de operación en Fenton con FeCl3 asistidos con luz solar

Matriz	Relación Fe/H ₂ O ₂	[Sales disueltas] mg/l	pH ₀	pH _i	H ₂ O ₂ [mg/l]
Agua destilada	1/25	6,4	5,47	5,75	48
		6,4	5,56	3,1	
	1/50	3,2	5,74	6,2	
		3,2	5,45	3,1	
	1/75	2,1	6,06	5,95	
		2,1	5,81	3,1	
Agua salida lodos activos	1/10	16	7,67	7,17	48
		16	7,78	7,45	
	1/25	6,4	7,8	7,58	
		6,4	7,77	7,64	
	1/50	3,2	7,93	7,94	
		3,2	7,96	7,92	
Agua salida lodos activos	1/10	16	7,78	7,01	88
		16	7,78	2,99	
	1/25	6,4	7,53	7,03	
		6,4	7,59	3,02	
	1/50	3,2	7,62	7,05	
		3,2	7,61	3,03	

$pH_0 = pH$ antes de añadir sales de hierro

$pH_i = pH$ a tiempo cero y ajustado

3.4.2.2 Experimentos Fenton con catalizadores heterogéneos

En las tablas 5, 6 y 7 se encuentran las condiciones de operación aplicadas a cada uno de los ensayos realizados con hematita, goetita y el catalizador desarrollado en el laboratorio respectivamente. En las tablas 5, 6 y 7 el término pH₀ indica el pH antes de añadir sales de hierro y el término pH_i indica el pH a tiempo cero y ajustado.

Tabla 5: Condiciones de operación en experimentos Fenton con hematita

HEMATITA					
Matriz	t (min)	[Hematita] g/l	pH ₀	pH _i	[H ₂ O ₂] mg/l
Agua destilada	30	0,5	5,9	3	48
			6,2	6,2	
		1	5,8	3	
			6	6	
		2	5,6	3	
			5,6	5,7	
	45	0,5	6,3	3	
			5,8	5,8	
		1	6	3,1	
			5,8	5,8	
		2	5,9	3,1	
			5,7	5,7	
	60	0,5	5,4	3,1	
			5,3	5,3	
		1	5,3	3,1	
			5,3	5,3	
		2	5,4	3	
			5,3	5,3	
Agua salida planta lodos activos	30	0,5	8,2	3	88
			8,3	8,3	
		1	8,5	3,1	
			8,4	8,4	
		2	8,4	3,1	
			8,2	8,2	
	45	0,5	7,9	3	
			7,6	7,6	
		1	7,9	3	
			7,9	7,9	
		2	7,9	3,1	
			7,8	7,8	
	60	0,5	7,9	3	
			7,8	7,8	
		1	7,9	2,9	
			7,7	7,7	
		2	7,8	3	
			7,8	7,8	

Tabla 6: Condiciones de operación en experimentos Fenton con goetita

GOETITA					
Matriz	t (min)	[Goetita] g/L	pH ₀	pHi	[H ₂ O ₂] mg/l
Agua destilada	30	0,5	6	3,0	48
			5,9	5,9	
		1	6,3	3,0	
			5,9	5,9	
		2	5,9	3,0	
			5,9	5,9	
	45	0,5	5,6	3,0	
			5,7	5,7	
		1	6	3,0	
			5,9	5,9	
		2	5,8	3,0	
			5,8	5,8	
	60	0,5	6,5	3,0	
			5,9	5,9	
		1	6,1	3,0	
			5,5	5,4	
2		5,6	3,0		
		6,4	6,4		
Agua salida planta lodos activos	30	0,5	8	3,0	88
			7,9	7,9	
		1	7,9	3,0	
			7,9	7,9	
		2	7,8	3,1	
			7,7	7,7	
	45	0,5	7,9	3,0	
			7,9	7,9	
		1	7,8	2,9	
			7,8	7,8	
		2	7,6	3,1	
			7,7	7,7	
	60	0,5	7,8	2,9	
			7,8	7,8	
		1	7,8	3,1	
			7,9	7,9	
		2	7,9	3,0	
			7,9	7,9	

Tabla 7: Condiciones de operación en experimentos Fenton con catalizador experimental

CATALIZADOR EXPERIMENTAL						
Matriz	t (min)	[Catalizador]g/L	pH₀	pHi	[H₂O₂] mg/l	
Agua destilada	30	0,5	3,4	3,4	48	
		1	3,2	3,0		
		2	3,2	3,0		
	45	0,5	3,3	3,3		
		1	3,1	3,1		
		2	2,9	2,9		
	60	0,5	3,3	3,0		
		1	3,0	3,0		
		2	2,8	2,8		
Agua salida planta lodos activos	30	0,5	3,4	3,1	88	
		1	3,2	3,0		
		2	3,2	3,0		
	45	0,5	3,4	3,1		
		1	3,2	3,0		
		2	3,2	3,0		
	60	0,5		7,1		3,1
				5,9		5,9
		1		6,6		3,0
				6,1		6,1
		2		6,1		2,9
				5,9		5,9

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estudios preliminares. Ensayos control

En la Tabla 8 se muestran los resultados de los experimentos control a 60 min de ensayo.

Tabla 8: Experimentos control

Ensayo	pH _f	COD (mg/l)	% Reducción cafeína	% Reducción COD
UV/Vis	3,1	25,6	0	0
	5,8	26,5	0	0
48 mg H ₂ O ₂ /l + UV/Vis	3,0	25,6	0	0
	5,3	26,1	0	0

Como se puede observar en la Tabla 8, no se produce reducción de cafeína como consecuencia de la presencia aislada de H₂O₂ con luz, ni reducción de materia orgánica disuelta, ni a pH ácido ni a pH neutro. Sucede lo mismo en el ensayo en el que solo se aplica radiación solar.

4.2 Ensayos de oxidación tipo Fenton

Todos los parámetros analizados en todos los experimentos realizados en este trabajo a tiempo inicial y final se muestran en el ANEXO III.

4.2.1 Proceso Fenton con FeCl₃ asistido con luz solar

4.2.1.1 Ensayos tipo Fenton en matriz de agua destilada

En la Figura 5, se muestran los resultados de reducción de COD y de la concentración de cafeína de los experimentos Fenton con sales de hierro disueltas en agua destilada a tiempo final de tratamiento (60 min) teniendo en cuenta las condiciones de operación mostradas en la Tabla 4.

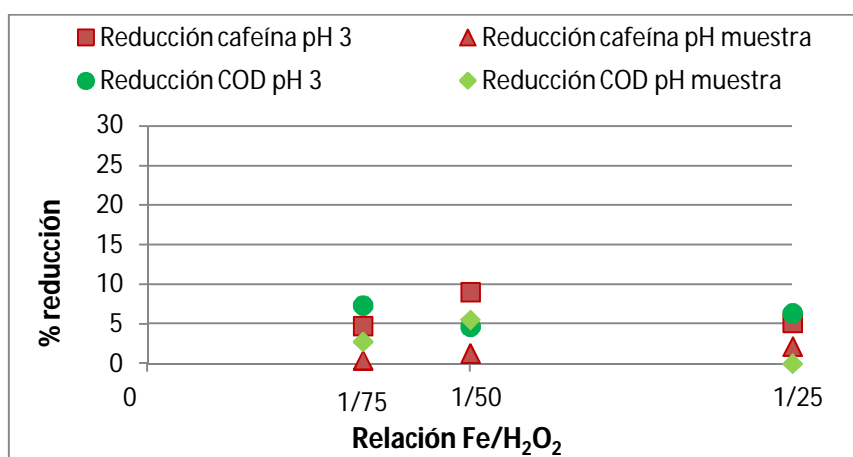


Figura 5: Efecto de la dosis de sales de hierro y el pH en agua destilada. [H₂O₂]= 48mg/l

Como se observa en la Figura 5, se obtienen resultados bajos para los dos parámetros de control de la cafeína analizados. Respecto a la concentración de la cafeína, se obtiene una

reducción comprendida en un rango de 0 - 9% y en la reducción de COD se obtiene un reducción de 0 - 7,4%. Los valores más altos de reducción se alcanzan con pH 3, aunque siguen siendo bajos. Como consecuencia de los resultados obtenidos, se observa que principalmente la cafeína que se oxida lo hace totalmente ya que los datos de reducción de COD y de cafeína son similares.

El análisis de H₂O₂ indica que existe agente oxidante durante toda la reacción, por lo que no es el agente limitante.

El pH del medio es un factor influyente, tal y como se muestra en la Figura 6, obteniéndose valores superiores de reducción de cafeína y COD para pHs ácidos, como se acaba de indicar.

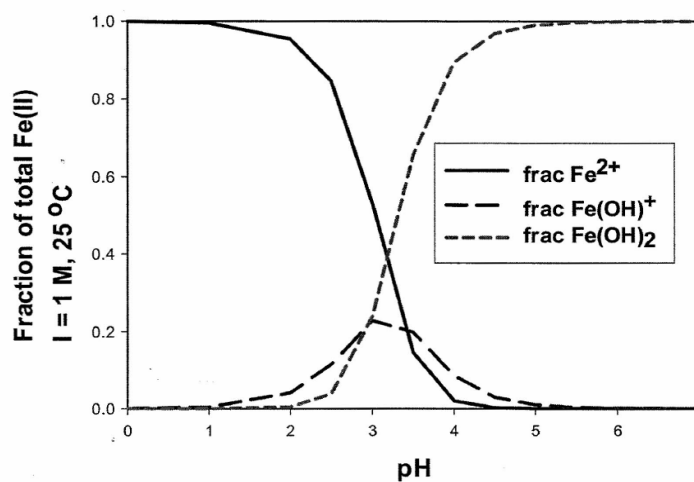


Figura 6: Especies de hierro en agua en función del pH (Pignatello, 2006)

En la Figura 6 se puede ver que la mayoría de las especies ferrosas serán Fe²⁺ por debajo de pH 3. Mientras que a pH 3 las especies Fe(OH)₂ son predominantes. El ion ferroso tenderá a precipitar con oxihidróxidos de Fe(III) si los dos iones están presentes juntos y el pH está por encima de 3 (Pignatello et al., 2006). Por lo tanto disminuye la eficacia de la reacción.

En la Figura 7 se representa la abundancia de las especies férricas en función del pH.

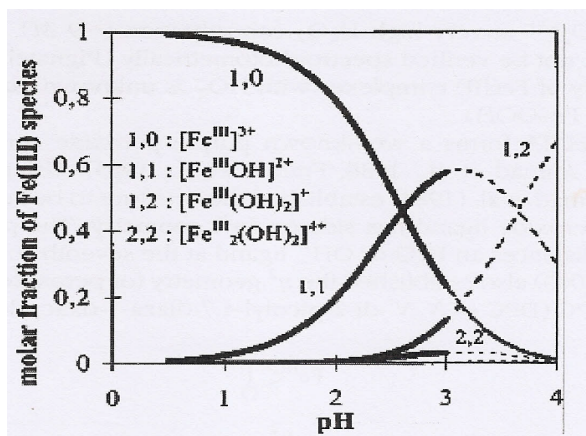
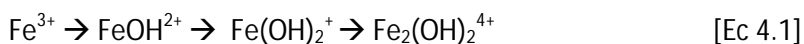


Figura 7: Especies de Fe(III) en agua destilada (Pignatello et al., 2006)

En disoluciones fuertemente ácidas que contienen H_2O_2 y complejos como $Fe(III)$ a medida que aumenta el pH, este ión sufre una extensa hidrólisis (Ec 4.1) dependiendo de la fuerza iónica y la concentración total de hierro, que puede terminar en la precipitación de oxihidróxidos férricos.



Todos menos los dos primeros pasos son lentos, y la especie precipitada no se disuelve fácilmente. Por otra parte, las especies precipitadas son consideradas menos reactivas para la reacción Fenton (Pignatello et al., 2006).

Un incremento del pH por encima de 3,5, disminuye la solubilidad de los iones férricos, convertidos a partir de los iones ferrosos, que precipitan como complejo oxihidróxido minimizando la formación de radicales hidropéroxidos. Esto provoca lo que se refleja en las gráficas, al disminuir la formación de radicales hidropéroxidos la reducción de la cafeína es inferior (Castells, 2012).

En la Figura 7 a pH 2,5, Fe^{3+} y $FeOH^{2+}$ coexisten a concentraciones iguales junto a una concentraciones mucho más pequeñas de las especies $Fe(OH)^{2+}$ y $Fe_2(OH)_2^{4+}$. Los coloides se empiezan a formar lentamente a partir de ese pH. Las especies precipitadas son consideradas menos reactivas para el Fenton y son las nombradas anteriormente, $Fe(OH)^{2+}$ y $Fe_2(OH)_2^{4+}$ (Pignatello et al., 2006).

4.2.1.2 Ensayos tipo Fenton en matriz de agua de salida de planta de lodos activos

En la Figura 8, se muestran los resultados de reducción de COD y de concentración de cafeína de los experimentos Fenton con sales de hierro disueltas en agua de salida de planta de lodos activos a tiempo final de tratamiento (60 min) teniendo en cuenta las condiciones de operación mostradas en la Tabla 4.

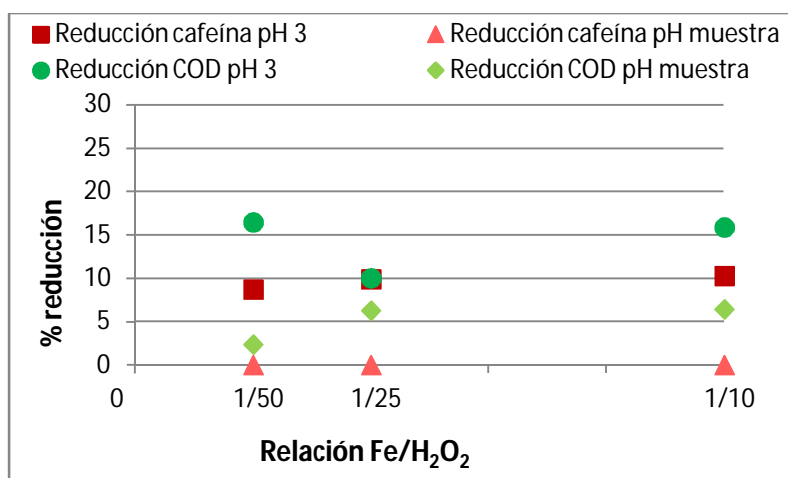


Figura 8: Efecto de la dosis de sales de hierro y el pH en agua salida planta lodos activos. $[H_2O_2]= 48mg/l$

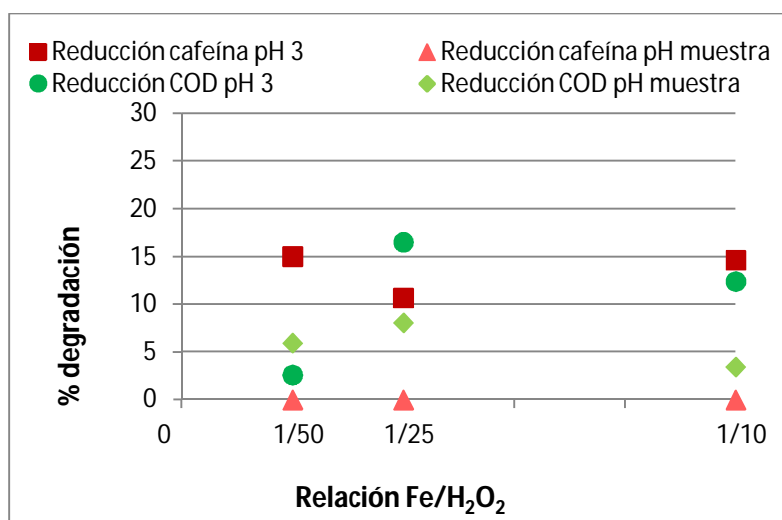


Figura 9: Efecto de la dosis de sales de hierro y el pH en agua salida planta lodos activos. $[H_2O_2] = 88\text{mg/l}$

Como se muestra en las figuras 8 y 9, no se observa una influencia apreciable de la dosis de H_2O_2 utilizado, pero sí del pH del medio, obteniendo valores superiores de reducción de cafeína y COD para pHs ácidos. Los valores de reducción de cafeína oscilan en un rango 0 – 15% y los de reducción de COD está en el intervalo 2 – 17%. Los resultados reflejados en las figuras 5 y 8 muestran que el proceso Fenton con sales disueltas es más efectivo en matrices complejas, como la de salida de la planta de lodos activos. Este hecho puede ser debido a la formación de especies reactivas procedentes de la materia orgánica fácilmente oxidable presente en el agua de salida de depuradora.

En todos los experimentos Fenton realizados, se encuentra presencia de H_2O_2 después del tratamiento.

4.2.2 Proceso Fenton con catalizador heterogéneo asistido con luz solar

El proceso Fenton se ha realizado con tres catalizadores heterogéneos diferentes en distintas condiciones de operación (Tablas 5, 6 y 7). Los resultados se muestran en función del catalizador utilizado.

4.2.2.1 Hematita

La hematita contiene un 99,8% de hierro, por lo tanto, a la hora de expresar la concentración se considera de igual manera la concentración de hematita y la de hierro presente.

A) *Ensayos tipo Fenton en matriz de agua destilada*
Efecto del pH y la concentración de reactivos

En la Figura 10 se muestran los resultados de la reducción de la concentración de cafeína y de COD de los experimentos tipo Fenton con hematita en una matriz acuosa de agua destilada a tiempo final de tratamiento 60 min. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 5.

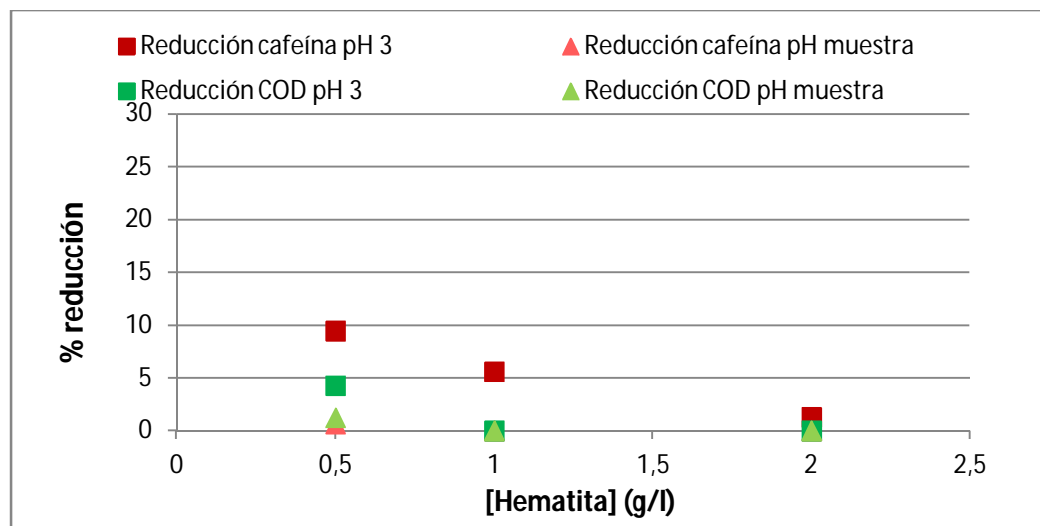


Figura 10: Efecto de la dosis de hematita y el pH en agua destilada. $[H_2O_2]= 48mg/l$

En la Figura 10 se observa que los mejores resultados obtenidos para la reducción de cafeína medida como compuesto individual o como COD se obtienen a pH 3 y a la reducción de la concentración de cafeína con de hematita alcanza valores de 10% y del 5% para el COD. El efecto negativo de la concentración de hematita es debido a una disminución de la luz transmitida. Los valores más altos se obtienen para pH ácido.

Estudio de la evolución de la reducción con el tiempo

En la Figura 11 se muestra la evolución con el tiempo de los resultados de la reducción de la concentración de cafeína y de COD del experimento Fenton aplicando hematita en una matriz acuosa de agua destilada a pH 3. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 5.

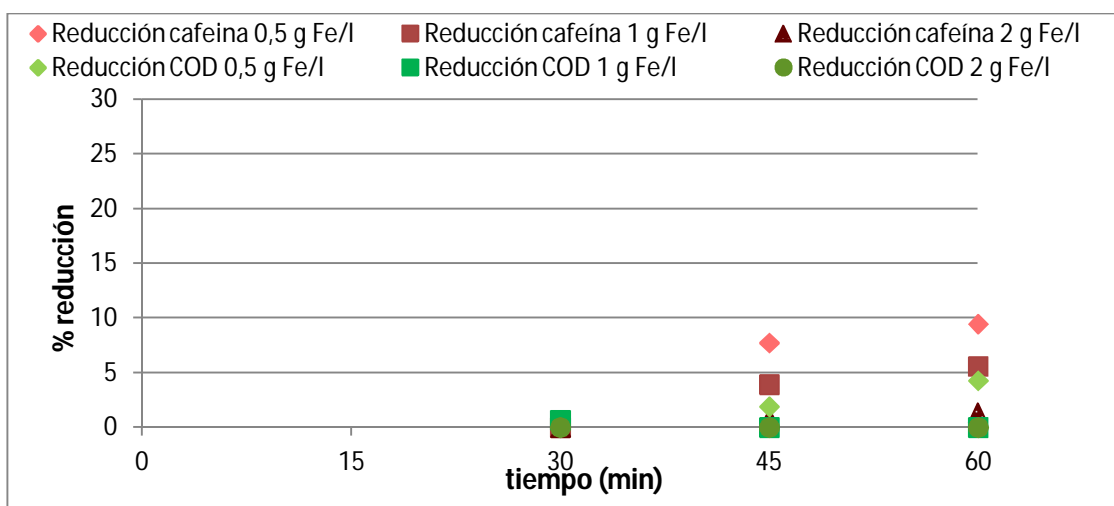


Figura 11: Efecto de la dosis de hematita y el tiempo en agua destilada. $[H_2O_2]= 48mg/l$

Como se observa en la Figura 11, a medida que transcurre el tiempo se produce un aumento de la reducción de los dos parámetros analizados. En el caso de la aplicación de una concentración de hematita de 0,5 g/l se observan los mayores resultados obtenidos. Como se ha indicado previamente, los peores resultados se obtienen para altas concentraciones de hematita, obteniendo un 0% para los dos parámetros analizados de la cafeína con una concentración de hematita de 2g/l.

B) Ensayos tipo Fenton en matriz de agua de salida de planta de lodos activos

Efecto del pH y la concentración de reactivos

En la Figura 12 se muestra los resultados de la reducción de la concentración de cafeína y de COD de los experimentos Fenton con hematita en una matriz acuosa de agua de salida de la planta de lodos activos a tiempo final de tratamiento 60 min. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 5.

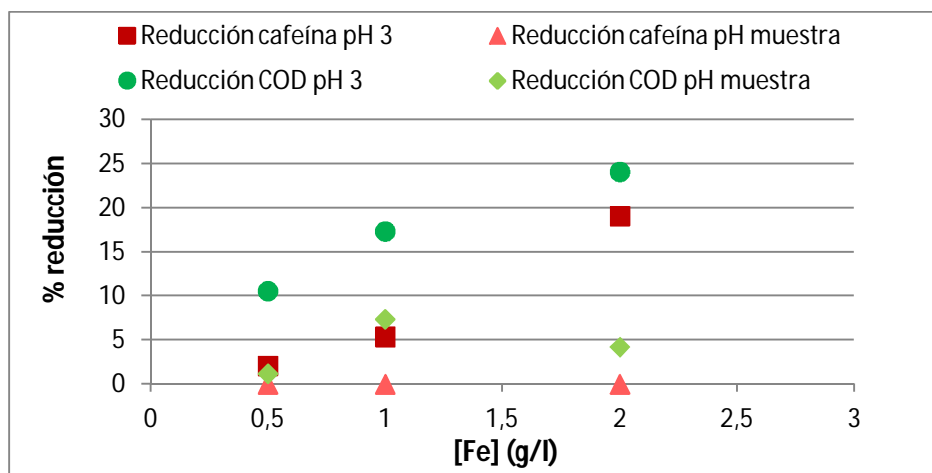


Figura 12: Efecto de la dosis de hematita y el pH en agua de salida de planta de lodos activos. $[H_2O_2]= 88mg/l$

Como se puede observar en la Figura 12, en el agua de salida de la planta de lodos activos, la máxima reducción de cafeína se consigue con la mayor concentración de hematita, llegando a un 20% de reducción.

En el caso de la reducción de COD se observan diferencias importantes en los ensayos realizados a pH 3 y pH de la muestra alcanzando valores de reducción del 24 y el 7% respectivamente

La presencia de materia orgánica sencilla en el agua mejora los procesos Fenton y se forman especies radicalarias intermedias que son activas, resultados que se obtienen en este estudio. Tal tendencia puede ser debido a dos fenómenos, el primero es que la reacción implica disolución de especies de hierro, y requiere tiempo para que se disuelvan hasta llegar a una concentración suficientemente alta en disolución para desencadenar la degradación y el otro motivo es que los productos intermedios favorecen la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Demarchis et al., 2015). Parece ser más importante la presencia de estas sustancias oxidantes que la disminución de transmisión de luz por el aumento de color que aporta la hematita a la disolución (Pignatello et al., 2006).

Estudio de la evolución de la reducción con el tiempo

En la Figura 13 se muestra la evolución con el tiempo de la reducción de la concentración de cafeína y de COD del experimento tipo Fenton con hematita en una matriz acuosa de agua de salida de la planta de lodos activos a pH 3. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 5.

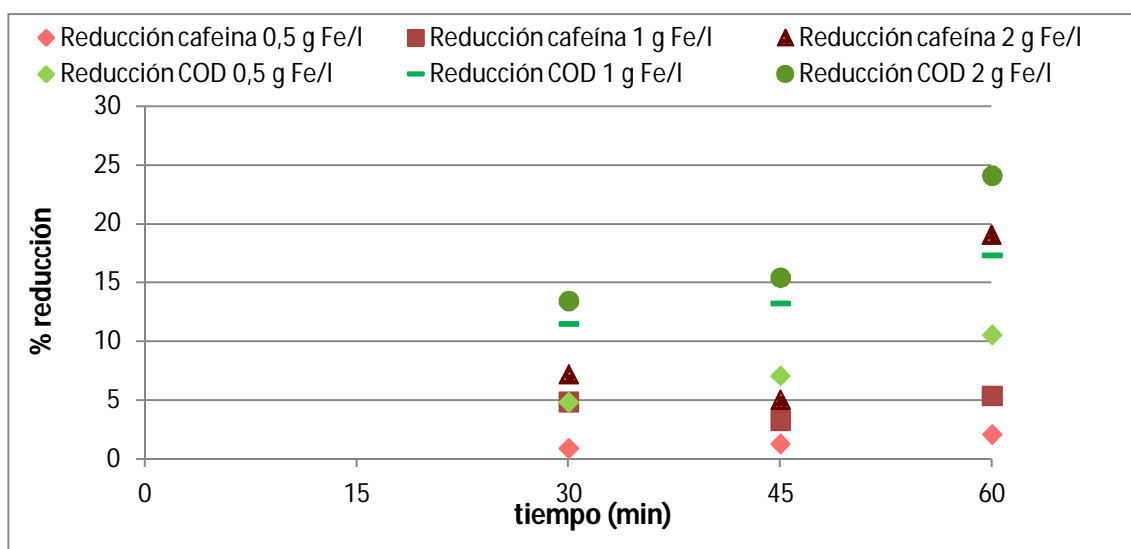


Figura 13: Efecto de la dosis de hematita y el tiempo en agua de salida de planta de lodos activos. $[H_2O_2]= 88mg/l$

En la Figura 13 se observa la máxima reducción de cafeína (20%) con una concentración de 2g/l de hematita, en las mismas condiciones se alcanza la máxima reducción de COD, siendo de un 24%. La reducción tanto de COD como de la concentración de cafeína aumenta al aumentar el tiempo de tratamiento y al aumentar la concentración de catalizador.

El COD inicial de la muestra de agua de salida de la planta fortificada con cafeína es 36,4 mg/l, si se compara con el COD de agua destilada (25,3 mg/l), es un 30% mayor. Por lo que la diferencia (11,1 mg/l) será de materia orgánica que contiene el agua de salida de la planta de lodos activos. La reducción de COD en este caso, y teniendo en cuenta los resultados en agua destilada en los cuales tan apenas se obtiene reducción del COD, parece estar relacionado con la materia orgánica disuelta presente en el agua de salida de la planta ya que se produce una reducción del COD del 30% justo la diferencia entre el COD inicial entre ambas matrices.

Para confirmar este hecho, se debería de realizar un análisis de los compuestos generados como consecuencia de la degradación parcial de la cafeína.

C) Análisis de hierro disuelto en ensayos Fenton con hematita

En la Figura 14 se representan los resultados del hierro disuelto obtenidos a tiempo final de tratamiento a distintos pH y matrices de agua utilizadas.

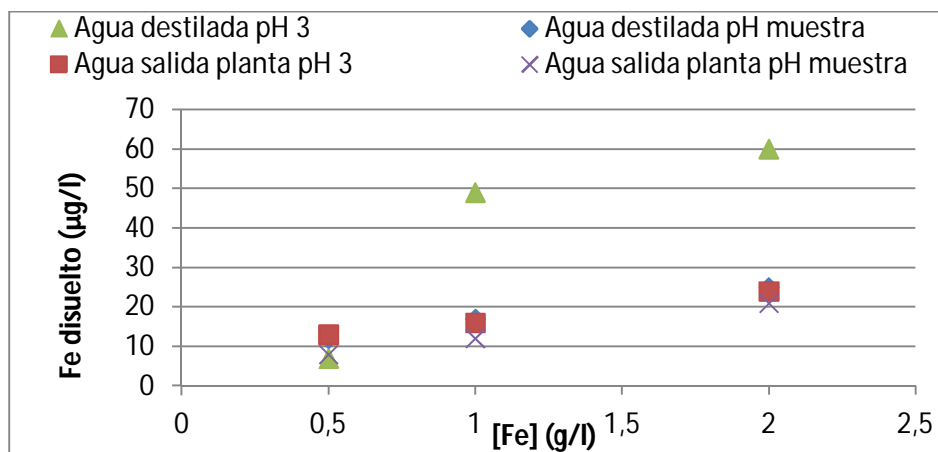


Figura 14: Hierro disuelto de hematita en las dos matrices utilizadas a distintos pH. $[H_2O_2]= 88mg/l$

Como se ha indicado en el apartado 4.2.1.1, al disminuir el pH aumenta la solubilidad de los iones hierro, por eso en los casos en los que se ha utilizado el pH ácido existe más hierro disuelto.

Los valores de hierro disuelto, son tan pequeños que no llegan al 1% del total añadido por lo que tan apenas existe disolución desde el catalizador heterogéneo.

Al aumentar la dosis de catalizador, la dosis de hierro aumenta, por lo tanto las cantidades máximas de hierro disuelto se obtienen con la concentración de 2 g/l y a pH ácido. La máxima cantidad de hierro disuelto en las condiciones nombradas con hematita ha sido 60 µg/l.

La cantidad de hierro disuelta en Fenton con hematita, es 100 veces menor que la cantidad añadida en los ensayos Fenton con sales de hierro disueltas, por lo que el efecto del hierro disuelto en el proceso Fenton con hematita se considera despreciable.

4.2.2.2 Goetita

La hematita contiene un 99+% de hierro, por lo tanto, en las graficas siguientes, al añadir cierta concentración de hematita, se considera se añadirá un 100% de hierro.

A) Ensayos tipo Fenton en matriz de agua destilada

Efecto del pH y la concentración de reactivos

En la Figura 15 se muestran los resultados de reducción de COD y de la concentración de cafeína de los experimentos tipo Fenton con goetita en una matriz acuosa de agua destilada a tiempo final de tratamiento 60 min teniendo en cuenta las condiciones de operación mostradas en la Tabla 6.

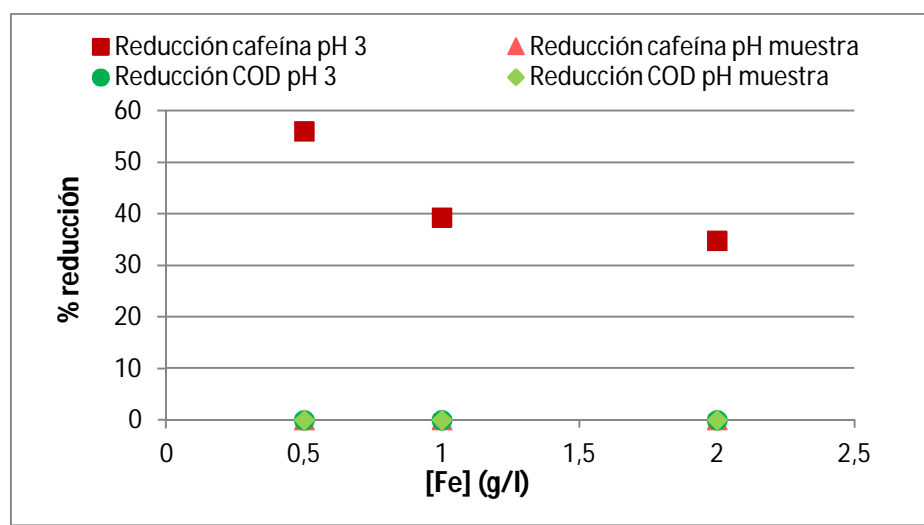


Figura 15: Efecto de la dosis de goetita y el pH en agua destilada. $[H_2O_2] = 48\text{mg/l}$

En estos ensayos se alcanzan reducciones máximas de la concentración de cafeína del 56% y se consigue con una concentración de 0,5 g/l de goetita. La reducción de cafeína disminuye al aumentar la cantidad de catalizador. Sin embargo en este caso, la reducción de COD es nula para todas las concentraciones de goetita y para los dos pHs utilizados, esto se debe probablemente a que durante la degradación de la cafeína se forman compuestos orgánicos intermedios y no se alcanza una oxidación total.

Estudio de la evolución de la reducción con el tiempo

En la Figura 16 se muestra la evolución con el tiempo de la reducción de la concentración de cafeína y de COD del experimento tipo Fenton con goetita en una matriz acuosa de agua destilada a pH 3 teniendo en cuenta las condiciones de operación se muestran en la Tabla 6.

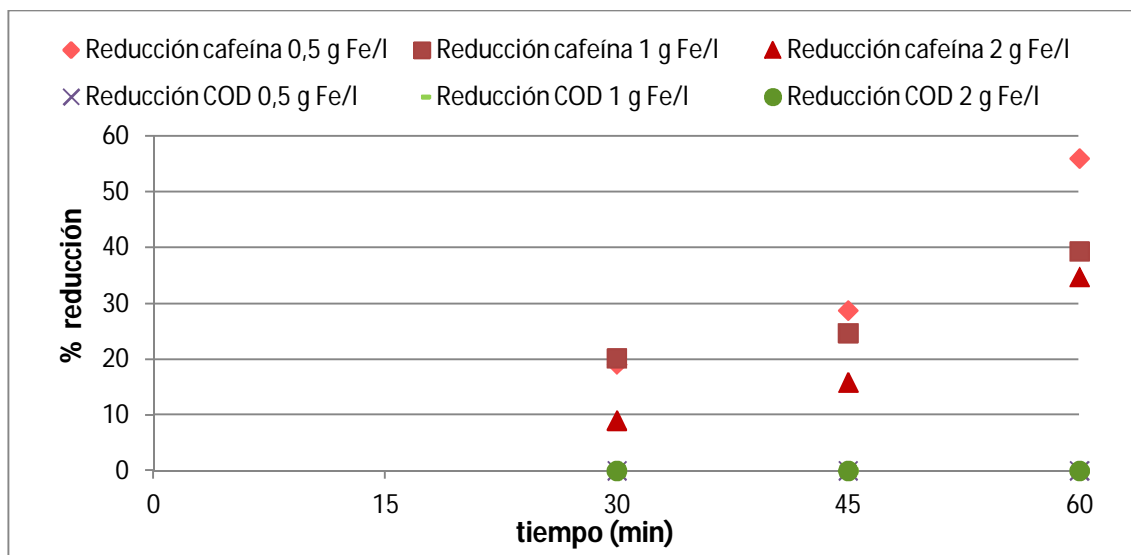


Figura 16: Efecto de la dosis de goetita y el tiempo en agua destilada. $[H_2O_2]= 48mg/l$

La máxima reducción de cafeína se obtiene a tiempo final de tratamiento con una concentración de 0,5 g/l de goetita y tiene un valor de 56%. Por lo que sigue la misma tendencia que en el caso de la hematita para la matriz de agua destilada.

El análisis de H_2O_2 a tiempo final muestra que todavía queda reactivo por lo que es probable que un aumento de tiempo de tratamiento produjese un aumento en el rendimiento de reducción. Otros autores (Demarchis, 2015) utilizan hasta 4 horas para los procesos Fenton en fase heterogénea.

B) Ensayos tipo Fenton en matriz de agua de salida de planta de lodos activos

Efecto del pH y la concentración de reactivos

En la Figura 17 se muestra los resultados de reducción de COD y de la concentración de cafeína de los experimentos tipo Fenton con goetita en agua de salida de la planta de lodos activos a tiempo final de tratamiento (60 min) teniendo en cuenta las condiciones de operación mostradas en la Tabla 6.

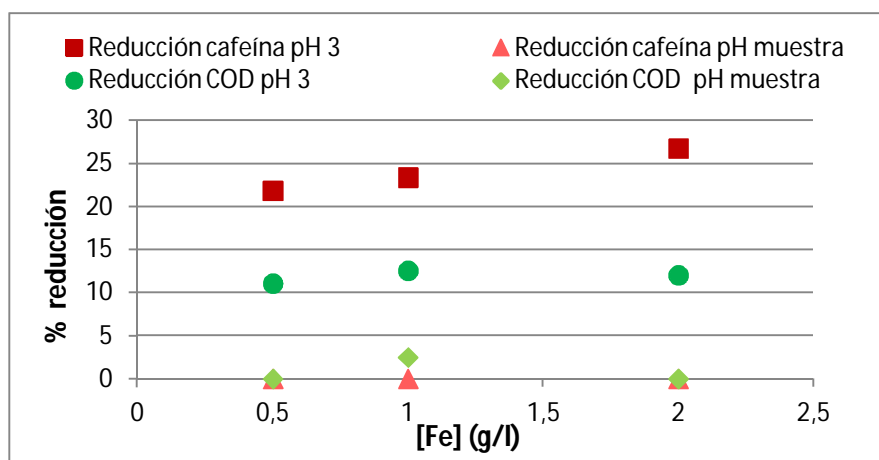


Figura 17: Efecto de la dosis de goetita y el pH en agua de salida de planta. $[H_2O_2]= 88mg/l$

En este caso la reducción de cafeína en agua de salida de la planta presenta su máximo en un 27% con una concentración de 2g/l de goetita. La reducción de COD es de un 13% a una concentración de 1g/l. Los mejores resultados se obtienen a pH 3.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en agua destilada, se observa una clara disminución de los rendimientos de reducción de cafeína. La reducción de COD alcanzada está lejos de los valores teóricos de COD asignado a la muestra de agua de salida de la planta de lodos activos.

Estudio de la evolución de la reducción con el tiempo

En la Figura 18 se muestra la evolución con el tiempo de los resultados de la reducción de la concentración de cafeína y de COD de los experimentos tipo Fenton con goetita en una matriz acuosa de agua de salida de la planta de lodos activos a pH 3. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 6.

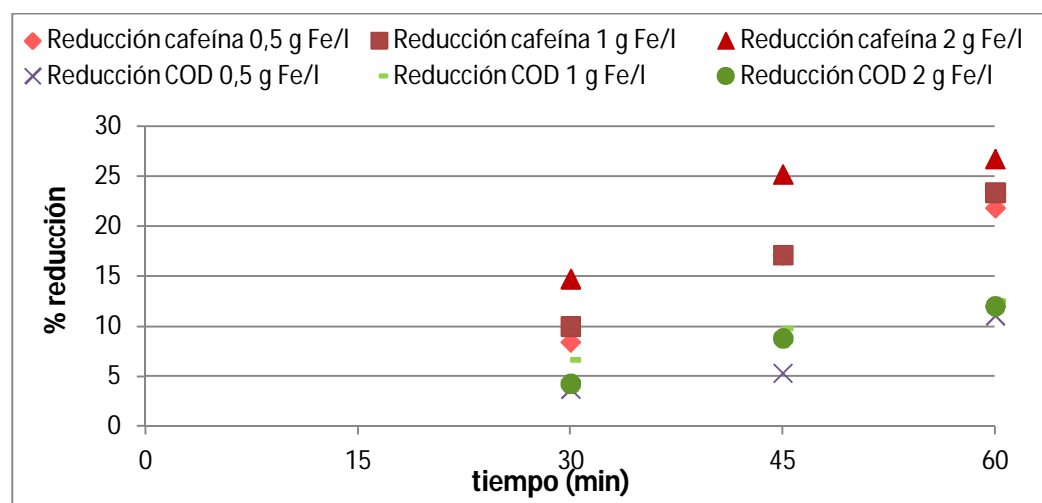


Figura 18: Efecto de la dosis de goetita y el tiempo en agua de salida de planta de lodos activos. $[H_2O_2]= 88mg/l$

En este caso se muestra una trayectoria creciente al aumentar el tiempo y la concentración de goetita, llegando a un máximo de reducción de cafeína de 27% con una concentración de 2g/l y 60 min de tratamiento. La máxima reducción de COD es 13%, se obtiene con una concentración de catalizador de 1 g/l.

C) Análisis de hierro disuelto en ensayos Fenton con goetita

La Figura 19 representa los resultados del hierro disuelto, obtenidos a tiempo final de tratamiento a distintos pH y matrices de agua utilizadas.

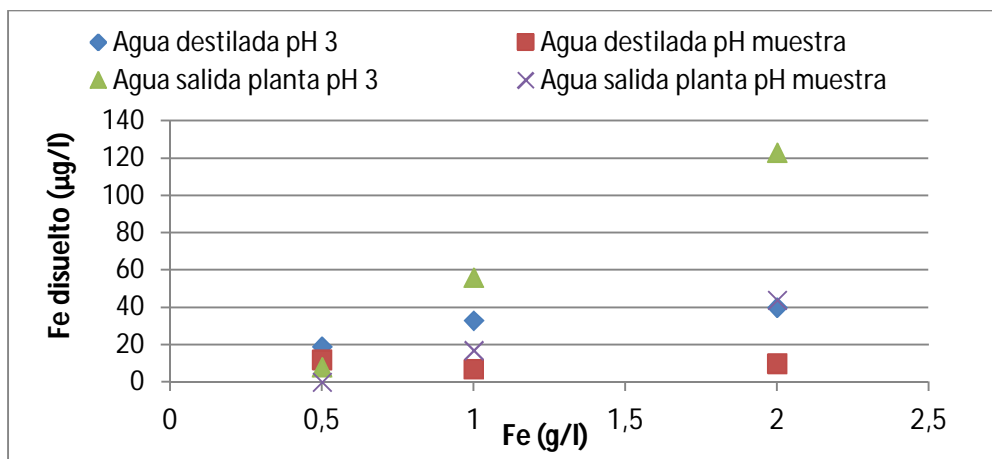


Figura 19: Hierro disuelto de goetita en las dos matrices utilizadas a distintos pH

Al aumentar la dosis de catalizador, la dosis de hierro disuelto también aumenta, por lo tanto las cantidades máximas de hierro disuelto se obtienen con la concentración de 2 g/l y a pH ácido. La máxima cantidad de hierro disuelto en las condiciones nombradas con goetita ha sido 124 µg/l. Los valores de hierro disuelto, son tan pequeños que no llegan al 1% del total añadido. En el caso del Fenton con sales disueltas, se añade como máxima concentración de hierro 16 mg/l, lo que supondría un 0,8% respecto a la máxima concentración de goetita añadida (2 g/l). La cantidad de hierro disuelta en Fenton con goetita, es 100 veces menor que la cantidad añadida en Fenton con sales disueltas, lo mismo que ocurriría en el caso de uso de hematita, por lo que el efecto del hierro disuelto en el proceso Fenton con goetita se considera despreciable.

4.2.2.3 Catalizador sintetizado en el laboratorio

A) Ensayos tipo Fenton en matriz de agua destilada

Efecto del pH y la concentración de reactivos

En la Figura 20 se muestran los resultados de reducción de COD y de la concentración de cafeína de los experimentos tipo Fenton con catalizador experimental en agua destilada a tiempo final de tratamiento 60 min teniendo en cuenta las condiciones de operación mostradas en la Tabla 7.

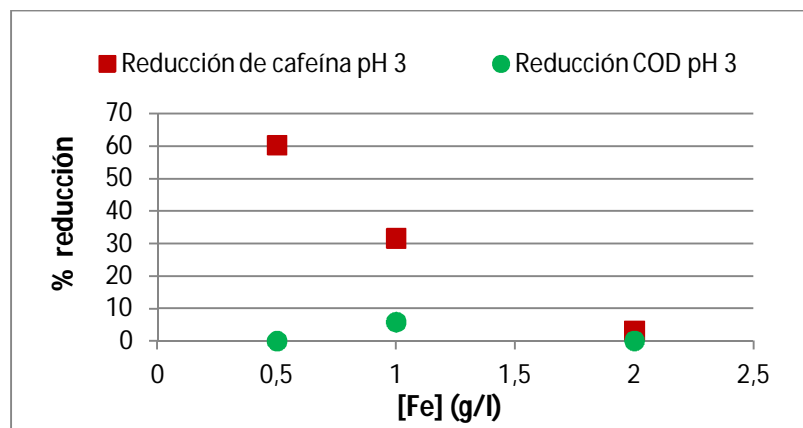


Figura 20: Efecto de la dosis de catalizador experimental en agua destilada. [H₂O₂]= 48mg/l

En este caso el pH de la muestra inicial, es decir, una vez añadido el catalizador de hierro, es muy cercano a 3, por lo que no se realizan ensayos con pH mayores de 3,5 ya que para este tratamiento los dos pHs seleccionados son muy similares.

Como sucede tanto para los experimentos tipo Fenton con hematita y goetita, en agua destilada, la mayor reducción se produce con la menor dosis de catalizador añadido siendo esta reducción de cafeína de un 60%. No se aprecia ninguna reducción de COD. El COD inicial de la muestra fortificada con cafeína es 25,3 mg/l, en este caso solo existe cafeína. Por lo que se puede afirmar que no se ha producido la degradación total de cafeína a CO₂ por lo que la reducción de la concentración de cafeína está relacionada con la formación de compuestos intermedios.

Estudio de la evolución de la reducción con el tiempo

En la Figura 21 se muestra la evolución con el tiempo de los resultados de la reducción de la concentración de cafeína y de COD de los experimentos tipo Fenton con catalizador experimental en una matriz acuosa de agua destilada a pH 3. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 7.

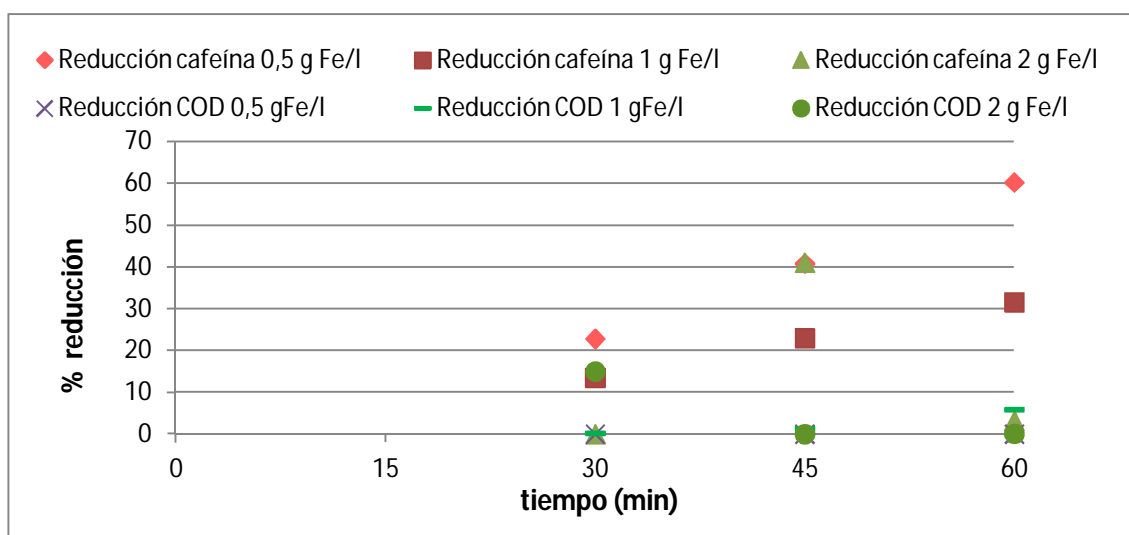


Figura 21: Efecto de la dosis de catalizador experimental y el tiempo en agua destilada. [H₂O₂]= 48mg/l

En la Figura 21 se observa que al aumentar el tiempo de tratamiento de la muestra aumenta la reducción de cafeína. Se observan diferencias en los resultados de reducción de la concentración entre las dosis de catalizador estudiadas (0,5, 1, 2 g/l) con diferentes tiempos de tratamiento siendo la mayor reducción de concentración con dosis de 0,5 g/l de catalizador.

B) Ensayos tipo Fenton en matriz de agua de salida de planta de lodos activos

Efecto del pH y la concentración de reactivos

En la Figura 22 se muestran los resultados de reducción de COD y de la concentración de cafeína de los experimentos tipo Fenton con el catalizador experimental en agua de salida de

la planta de lodos activos a tiempo final de tratamiento 60 min, teniendo en cuenta las condiciones de operación mostradas en la Tabla 7.

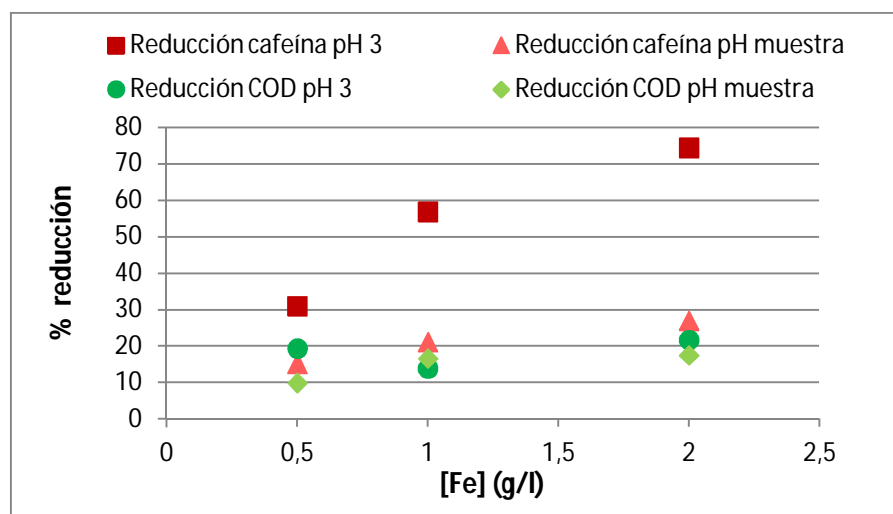


Figura 22: Efecto de la dosis de catalizador experimental y el pH en agua de salida de la planta. $[H_2O_2]= 88mg/l$

En la Figura 22 se observa una gran diferencia en la reducción de la concentración de cafeína entre los resultados obtenidos con el pH 3 y el pH de la muestra, siendo esta diferencia de un 50%. Sin embargo en el caso de la reducción de materia orgánica (medida como COD), se observan resultados similares para ambos pH.

Estudio de la evolución de la reducción con el tiempo

La Figura 23 muestra los resultados obtenidos tras realizar ensayos tipo Fenton a distintos tiempos de tratamiento (30, 45 y 60 min) utilizando diferentes concentraciones de catalizador experimental (0,5, 1, 2 g/l) en una matriz de agua de salida de la planta de lodos activos a un pH de 3.

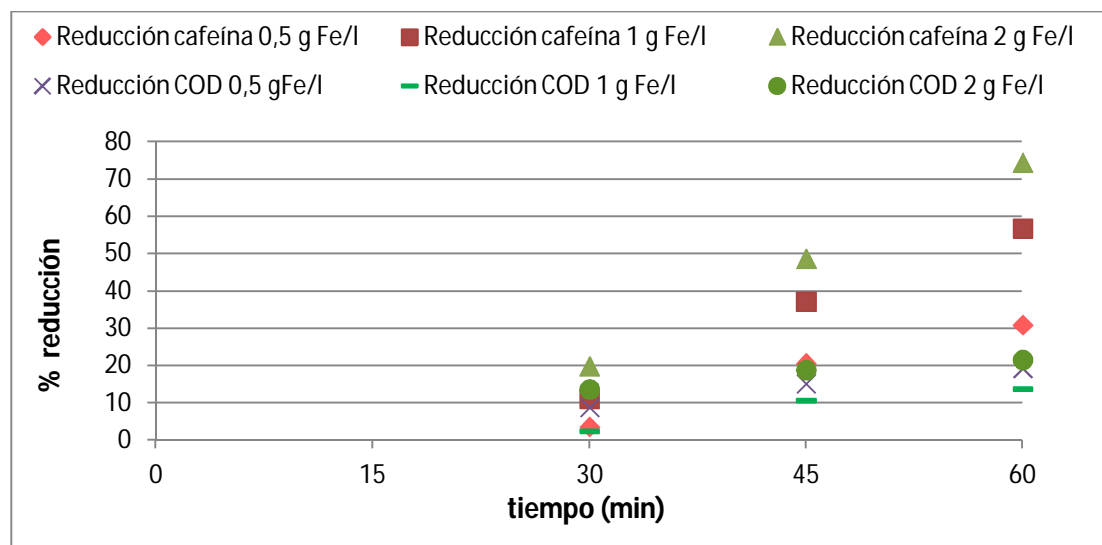


Figura 23: Efecto de la dosis de catalizador experimental y el tiempo en agua de salida de planta de lodos activos. $[H_2O_2]= 88mg/l$

Se observa que al aumentar el tiempo de tratamiento de la muestra aumenta la reducción de la concentración de cafeína. La diferencia de reducción de cafeína entre el menor tiempo de tratamiento y el mayor es de un 54%. La dosis de catalizador también influye ya que se observan diferencias hasta de un 40% más de reducción de cafeína entre una concentración de 0,5 g/l y 2 g/l. Como se ha explicado previamente, en el caso de la matriz acuosa de agua de salida de la planta de lodos activos, se sigue una trayectoria creciente al aumentar el tiempo de tratamiento y la concentración de catalizador.

4.2.2.3.1 Hierro disuelto

La Figura 24 representa los resultados del hierro del catalizador experimental disuelto, obtenidos a tiempo final de tratamiento a distintos pH y matrices de agua utilizadas.

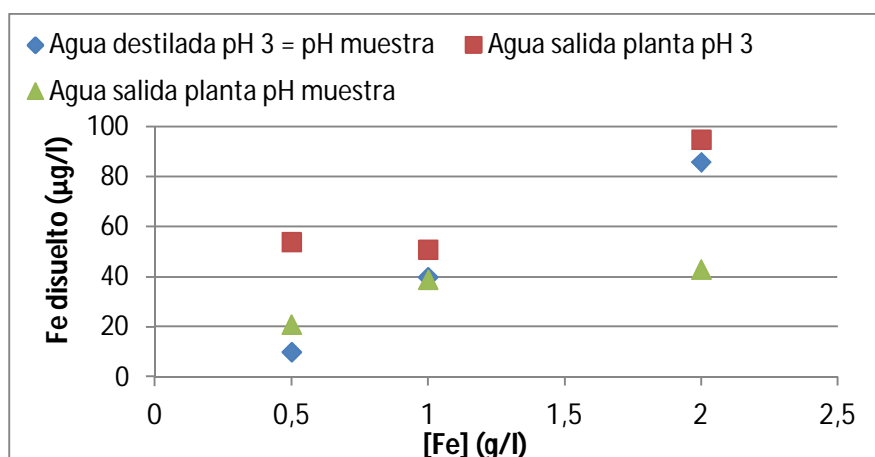


Figura 24: Hierro disuelto de catalizador experimental en las dos matrices utilizadas a distintos pH

En el caso del catalizador experimental, se sigue la misma evolución que en los catalizadores anteriores, de manera que en el pH ácido es donde más hierro disuelto se observa. Los valores de hierro disuelto, son tan pequeños que no llega al 1% del total añadido y se considera despreciable el efecto del hierro disuelto en el tratamiento realizado.

4.2.3 Comparación de resultados

4.2.3.1 Comparación de resultados según la matriz utilizada

En las Figuras 25, 26 y 27 se representan la reducción de la concentración de cafeína y reducción del carbono orgánico disuelto, en las condiciones óptimas de operación (60 min y pH 3) con los distintos catalizadores, hematita, goetita y catalizador experimental para ambas matrices.

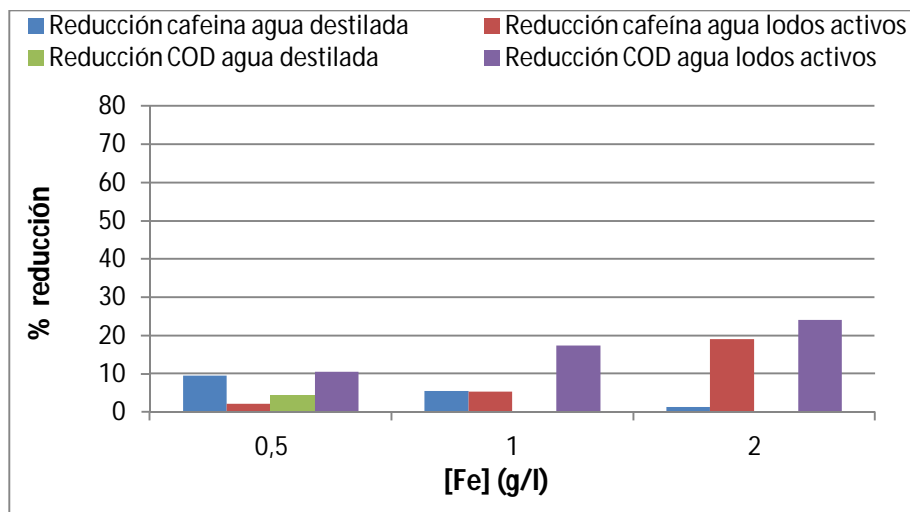


Figura 25: Comparación de resultados según la matriz con hematita

Como se puede observar en la Figura 25 la mayor reducción de cafeína se obtiene en agua de salida de la planta de lodos activos con una concentración de 2g/l siendo esta reducción de casi un 20%. En el caso de la reducción del carbono orgánico disuelto, se llega hasta una reducción del 24% con 2g/l de hematita en agua de salida de la planta.

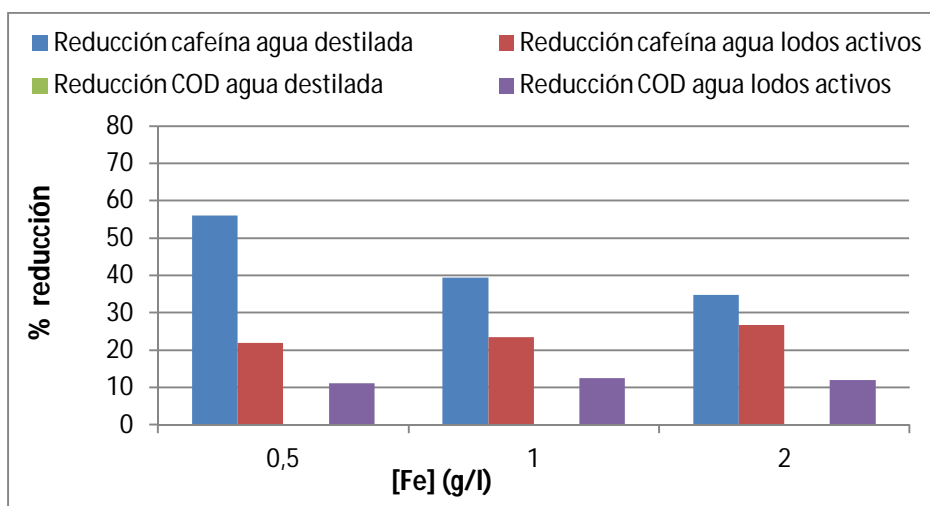


Figura 26: Comparación de resultados según la matriz con goetita

En el caso de la goetita, se observa que la reducción mayor se obtiene en agua destilada, con una concentración de 0,5 g/l de goetita, alcanzándose un 55% de reducción de la concentración de cafeína. En este caso no se observa influencia de la concentración de catalizador en el caso de agua de salida de la planta de lodos activos.

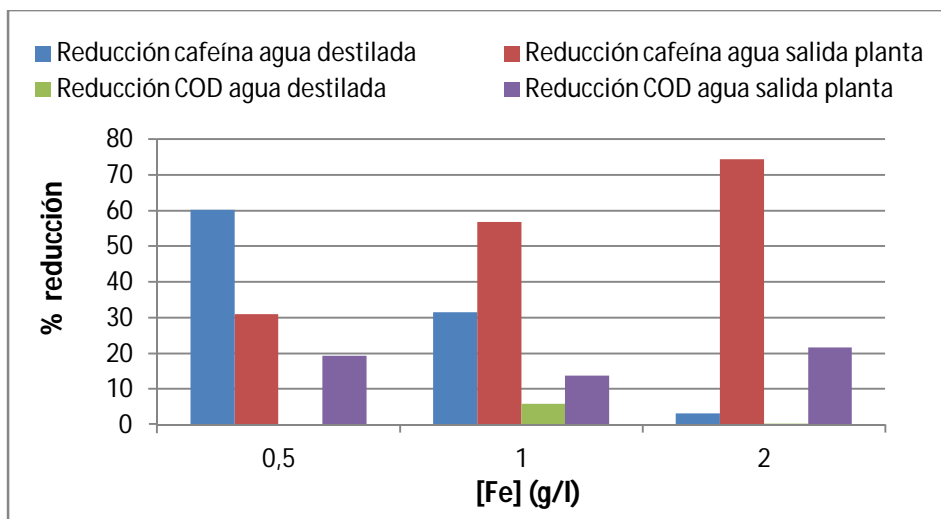


Figura 27: Comparación de resultados según la matriz con el catalizador experimental

En la Figura 27, la máxima reducción de cafeína (74%) se obtiene con una concentración de 2 g/l de catalizador experimental en agua de salida de la planta. En agua destilada con una concentración de 0,5 g/l de catalizador experimental se obtiene un 60% de reducción, siendo la máxima reducción obtenida en este trabajo para esta matriz. En el caso de la reducción de COD solo se aprecian resultados en el agua de salida de la planta (21%) con una concentración de 2 g/l.

Para todos los ensayos realizados con muestras de agua destilada fortificadas con cafeína, se observa una tendencia decreciente respecto a la reducción de la concentración de cafeína para los tres catalizadores, de manera que al aumentar la concentración de catalizador, no aumenta la reducción de la concentración del contaminante.

El comportamiento de la cafeína en los ensayos tipo Fenton realizados en la matriz de agua destilada y la matriz en agua de salida de la planta de lodos activos, es totalmente contrario. En los experimentos tipo Fenton en la matriz de agua destilada se necesita la menor dosis de catalizador (0,5 g/l) para conseguir la mayor reducción de cafeína. Sin embargo en el caso de los experimentos tipo Fenton en la matriz de agua de salida de la planta de lodos activos, a mayor concentración de catalizador (2 g/l), mayor es la reducción de cafeína llegando en este caso al 74% en el caso de catalizador experimental. En el caso de la goetita y la hematita la reducción de cafeína no llega al 30%.

En el agua de salida de planta de lodos activos, existe materia orgánica fácilmente oxidable, de manera que los radicales $\cdot\text{OH}$ reaccionan con toda la materia que contiene esta agua formándose compuestos radicalarios intermedios. Esta puede ser una de las razones de los resultados expuestos.

Como se ha explicado previamente, es probable que la reducción de COD esté relacionada con el contenido en materia orgánica del efluente de salida de la planta, ya que la diferencia entre el COD de agua destilada y el de agua de salida de la planta, ambas fortificadas con cafeína, es del 30%, siendo mayor la de agua de salida de la planta. Como se ha nombrado anteriormente la reducción de COD solo se aprecia en agua de salida de la planta, y es de un 24% en el mejor

de los casos (2 g/l de goetita y pH 3), por lo que se puede suponer que esta reducción se debe a la materia orgánica presente en la muestra de agua de salida de la planta de lodos activos previamente fortificada con cafeína, y la cafeína se degrada a compuestos intermedios sin llegar a oxidarse totalmente.

En todos los experimentos tipo Fenton realizados, se encuentra presencia de H_2O_2 después del tratamiento.

4.2.3.2 Comparación de catalizadores

En la Figura 28 se muestra una comparativa del rendimiento de reducción de la cafeína para ambas matrices y en todos los catalizadores a las concentraciones y condiciones consideradas como óptimas (pH 3 y tiempo de tratamiento final 60 min).

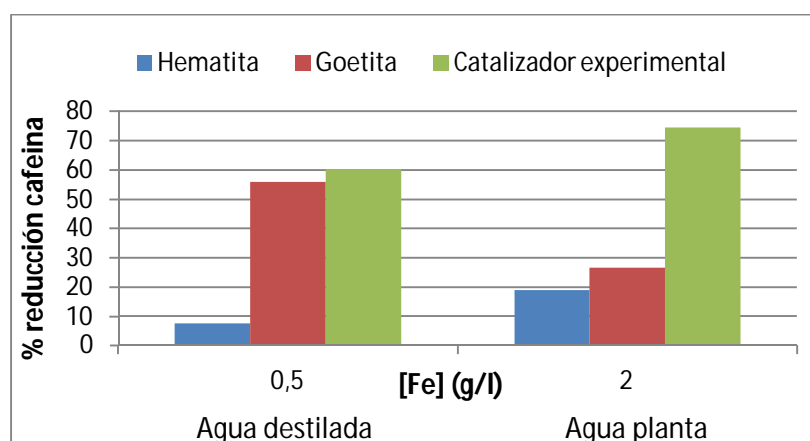


Figura 28: Reducción de cafeína con los distintos catalizadores

Como se observa en la Figura 28, el catalizador más efectivo en las dos matrices de agua utilizada, es el catalizador experimental, obteniéndose una reducción de cafeína en agua destilada del 60% y en agua de salida de planta un 74%, seguido de la goetita, la cual obtiene una reducción del 55% en agua destilada y 25% en agua de la planta, encontrándose en último lugar la hematita cuya reducción de cafeína en agua destilada no llega al 10% y en agua de la planta está cercana a un 20%. Si se comparan con los datos a pH neutro en la matriz acuosa de la planta de salida de lodos activos con el catalizador experimental (Tabla 7), la reducción de cafeína es 27% con una concentración de 2 g/l. Por lo que el catalizador más efectivo resulta ser el catalizador experimental.

En la Figura 29 se representa la influencia de la concentración óptima de los distintos catalizadores, a pH 3 y tiempo final de tratamiento, sobre la reducción del carbono orgánico disuelto en las distintas matrices utilizadas.

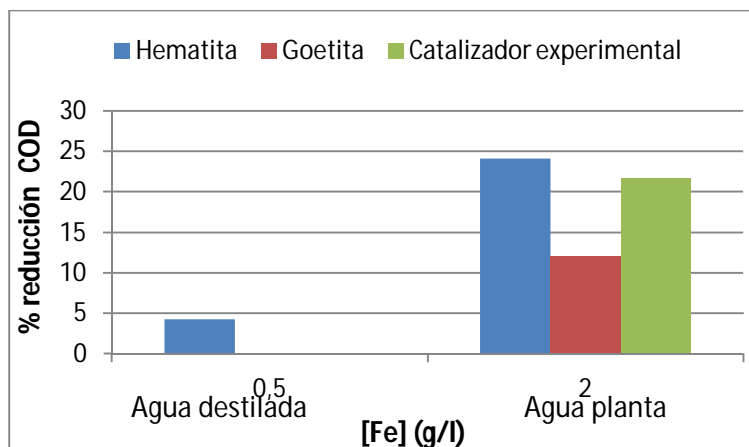


Figura 29: Reducción de COD con los distintos catalizadores

En la Figura 29 se observa una reducción del 24% de COD con hematita en agua de salida de planta de lodos activos, y una reducción del COD del 22% con el catalizador experimental, mientras que en las matrices de agua destilada, la única reducción observada es del 4 % con hematita. Con los otros dos catalizadores no existe reducción alguna del COD.

4.2.3.3 Comparativa con el proceso TiO₂/UV

A continuación se muestra un estudio comparativo de los resultados obtenidos en una investigación relacionada con la aplicación del proceso TiO₂/UV para la reducción de cafeína (Altabás, 2015), proyecto realizado dentro del mismo grupo de investigación. En este caso el catalizador utilizado ha sido dióxido de titanio (TiO₂), no se ha añadido H₂O₂ y el pH esta en torno a 5.

El tratamiento Fenton seleccionado para este estudio comparativo es el proceso Fenton con el catalizador desarrollado en el laboratorio a pH 3, con una concentración de 88 mg/l de H₂O₂. Ambos catalizadores se comparan para un tiempo de tratamiento de 60 min.

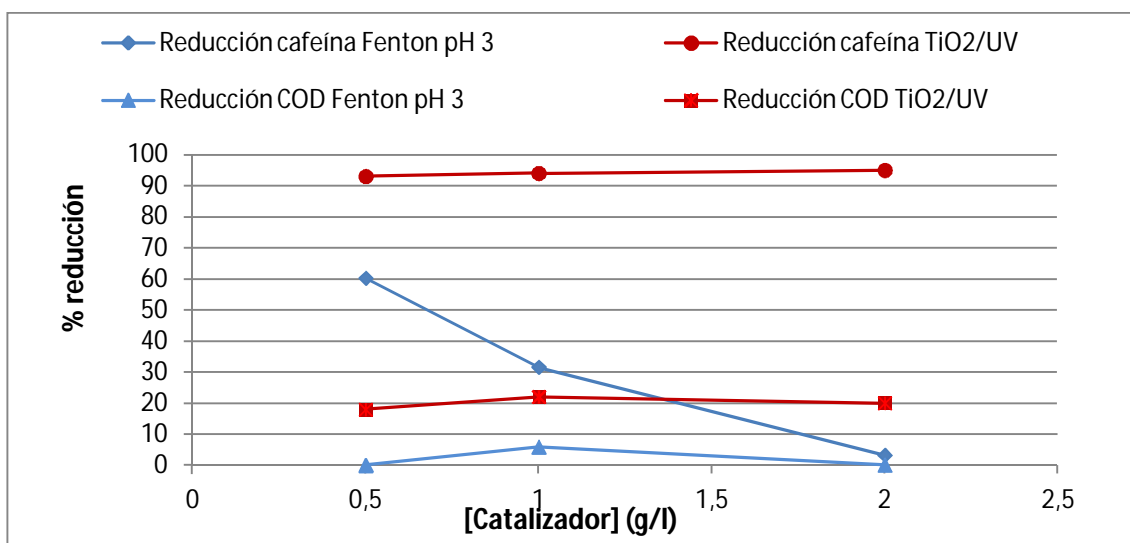


Figura 30: Comparación de resultados con catalizador TiO₂ en agua destilada

En la Figura 30, se muestra como la cafeína se elimina en mayor medida (30% de diferencia) en el tratamiento TiO₂/UV. Además no se observan diferencias significativas en los resultados de reducción de cafeína ni COD para las tres dosis de TiO₂ estudiadas (0.5, 1, 2 g/l).

Sin embargo, en el caso del proceso Fenton con catalizador desarrollado en el laboratorio, la reducción de la concentración de cafeína y de COD disminuye al aumentar la concentración de catalizador.

El proceso fotocatalítico con TiO₂ es más efectivo que el proceso Fenton con el catalizador heterogéneo, además las condiciones de operación son mejores en el caso de la utilización de TiO₂ ya que el pH del medio es menos ácido.

En la Figura 31 se muestran los resultados de reducción de la concentración de cafeína y COD en agua de planta depuradora con ambos tratamientos.

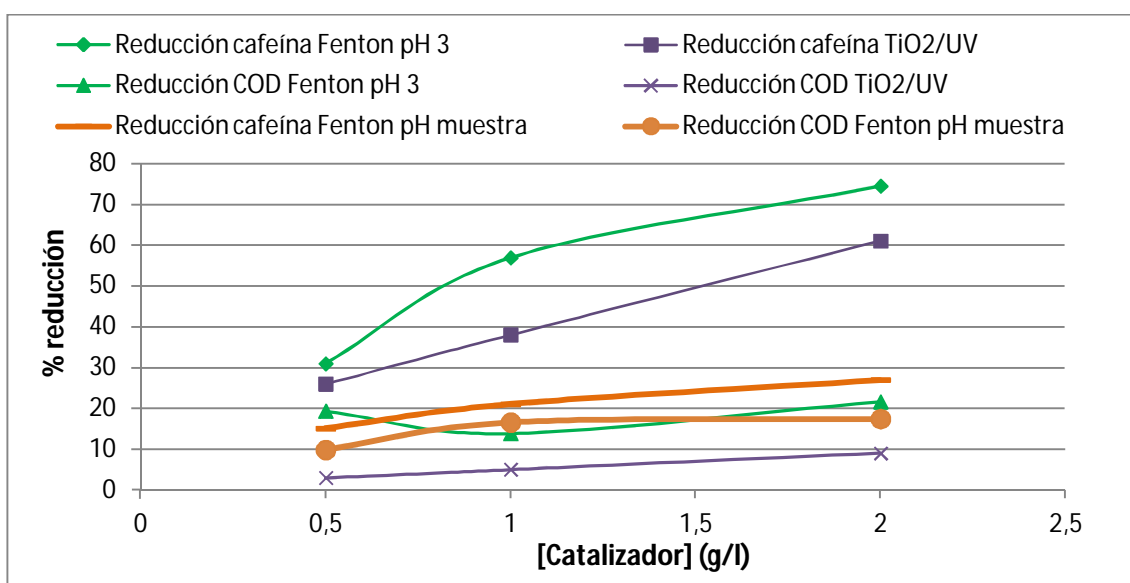


Figura 31: Comparación de resultados con catalizador TiO₂ en agua de salida de planta depuradora

En el caso del tratamiento TiO₂/UV, el pH utilizado es 7. En el caso de los experimentos tipo Fenton con catalizador sintetizado en el laboratorio, se realiza un estudio comparativo a pH ácido y pH de la muestra. La reducción de la concentración de cafeína en el caso del tratamiento Fenton con pH ácido, es un 15% superior comparado con el tratamiento fotocatalítico TiO₂/UV. La reducción de COD es un 10% superior en el caso del tratamiento Fenton con pH 3. En el caso del tratamiento Fenton, a pH de la muestra, los resultados de la reducción de concentración de cafeína son un 40% inferiores respecto a los del tratamiento fotocatalítico con TiO₂, pero la reducción de COD sigue siendo superior (16%) en el tratamiento Fenton al pH de la muestra.

Por lo tanto, en matrices más complejas reales, como el agua residual depurada, puede ser interesante el uso del proceso Fenton con catalizador heterogéneo asistido con luz solar, a pesar del pH del medio.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

A continuación se incluyen las principales conclusiones derivadas del presente trabajo de investigación:

- El tratamiento Fenton aplicando radiación UVA/Vis es capaz de reducir la concentración de cafeína, tanto en aguas limpias como en aguas de salida de depuradora.
- El pH tiene una fuerte influencia en la reducción de cafeína, siendo el pH 3 el óptimo para ello.
- En los experimentos tipo Fenton con sales disueltas de hierro (FeCl_3) no se observa influencia ni de la concentración del catalizador ni del agente oxidante en la eliminación de la cafeína.
- En el caso de trabajar con catalizadores heterogéneos para la reducción de la concentración de cafeína en agua destilada, no siempre una concentración alta de catalizador favorece la reducción de la concentración de cafeína sino todo lo contrario, la concentración más efectiva en todos los casos estudiados es la menor de las estudiadas (0,5 g/l) alcanzando valores máximos de reducción de COD del 14 % y 60% de reducción de la concentración de cafeína.
- En los procesos Fenton asistidos con luz solar con catalizador heterogéneo la reducción de la concentración de cafeína disuelta en agua de salida de la planta depuradora, aumenta al aumentar la dosis de catalizador heterogéneo y/o el tiempo de tratamiento UVA/Vis.
- Los resultados obtenidos para la reducción del COD y de la concentración de cafeína muestran que la cafeína se transforma principalmente a compuestos intermedios sin alcanzar una oxidación o degradación total del contaminante en el caso de matrices complejas.
- El catalizador heterogéneo que ha resultado más efectivo en la reducción de concentración de cafeína es el catalizador desarrollado para este trabajo Se alcanzan valores máximos de reducción de la concentración de cafeína del 74% y de COD del 22%.
- Como conclusión final, la presencia de catalizadores heterogéneos de hierro, en general, supone una mejora respecto al proceso Fenton con sales de hierro disueltas. Si se utilizan 60 minutos de tratamiento, 88 mg/l de H_2O_2 , pH 3 y 2 g/l de catalizador realizado en el laboratorio, se reduce la concentración de cafeína en un 74%. La composición de la matriz es muy influyente y por lo tanto, la eficacia de la reducción de la cafeína aumenta notablemente en aguas con materia orgánica que pueda interferir en el proceso. Por lo que la composición del efluente condicionará la eficacia del tratamiento Fenton.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Altabás L. (2015) Eliminación de cafeína en las aguas de salida de depuradora para uso agrícola mediante fotocatalisis con dióxido de titanio. Proyecto fin de grado. Universidad de Zaragoza.
- ❖ Barceló, D. & López de Alda, M.J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona). <http://www.unizar.es/fnca/varios/panel/15.pdf> (Consultado: 8/09/2015).
- ❖ Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S. Leal, T., (2001). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte., M. Blesa ed., Red CYTED VIII-G, 51-76.
- ❖ Demarchis, L., Minella, M., Nisticò, R., Maurino, V., Minero, C., & Vione, D. (2015). Photo-Fenton reaction in the presence of morphologically controlled hematite as iron source. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 307-308, 99–107
- ❖ Doménech, X. F., Jardim, W., Litter, M. (2012) Procesos avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea. Corporación Iberoamericana, Ciencia Y Tecnología para el Desarrollo CYTED.
- ❖ Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E. (2005). Standard methods for the examination of water & wastewater. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- ❖ Elias Castells X. y Cols (2012) Editorial Díaz de Santos. Tecnologías aplicables a tratamientos de residuos. 114-115.
- ❖ Fenton H.J.H.(1984). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of Chemical Society*. 65. 899-910.
- ❖ Fernández J., Bandara J., Lopez A., Buffat P., Kiwi J. (1999). Photoassisted Fenton degradation of non biodegradable azo dye (orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes. *Langmuir*. 15. 185-192.
- ❖ Fonseca F.V (2008) Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. Tesis doctoral. Universidad federal de Rio de Janeiro. 102 – 106.

- ❖ Gilberto Salas C., Neptali Ale B. (2008) Tratamiento de las aguas residuales de una refinería de petróleo por oxidación avanzada (AOX), usando el reactivo Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). Revista Peruana de Química e Ingeniería Química. Vol. 11. 12 -18
- ❖ Herranz Sánchez L., (2010/11). Estudio de la deposición de catalizadores de hierro sobre las paredes de un reactor tubular para reducción de fármacos mediante procesos foto-fenton heterogéneos. Proyecto fin de carrera. Universidad Rey Juan Carlos.
- ❖ Lanao, M., Ormad, M. P., Mosteo, R., Ovelleiro, J. L. (2012). Inactivation of *Enterococcus* sp. by photolysis and TiO_2 photocatalysis with H_2O_2 in natural water. *Solar Energy*, 86, 619-625.
- ❖ Lonfat C. R., Baronab J.F., Sienkiewicz A., Bensimond M., Vélez-Colmenaresa J., Benítez N., Pulgarín C. (2015). Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*
- ❖ Malato, S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- ❖ Marques, R., Sampaio, M., Carrapiço, P., Silva, C., Morales-Torres, S. (2013). Photocatalytic degradation of caffeine: developing solutions for emerging pollutants. *Catalysis Today*, 209, 108-115.
- ❖ McGuigan, K. G., Joyce, T. M., Conroy, R. M., Gillespie, J. B., Elmore-Meegan, M. (1998). Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process. *Journal of Applied Microbiology*, 84, 1138-1148.
- ❖ Mosteo, R., (2006). Caracterización y depuración de efluentes vinícolas mediante procesos biológicos y técnicas de oxidación avanzada. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.
- ❖ Mosteo, R., Ormad, M. P., Goñi, P., Rodríguez-Chueca, J., García, A., Clavel, A. (2013). Identification of pathogen bacteria and protozoa in treated urban wastewaters discharged in the Ebro River (Spain): water reuse possibilities. *Water Science & Technology*, 68, 575.
- ❖ Pignatello J., Oliveros E., MacKay A. (2006) Advanced oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environmental. Science Technology*. 36(1), 6 – 16.
- ❖ Rodríguez-Chueca, J. (2013). Aplicación de procesos fenton y pseudo-fenton en la regeneración de aguas residuales urbana. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.
- ❖ Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. (2009). Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere* 74, 825-831.

- ❖ Sugimoto T., Wang Y., Itoh H., Muramatsu A. (1998) Systematic control of size, shape and internal structure of monodisperse α -Fe₂O₃ particles. Colloid surfaces physicochemical engineering aspects.
- ❖ Sychev A.Y., Isak V.G. (1995). Iron compounds and the mechanisms of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. Environmental Science and Technology. 1999. 64(12). 1105-1129.
- ❖ Grieken R.V, (2010) Diseño de catalizadores heterogéneos de hierro para su aplicación en procesos de oxidación avanzada foto-Fenton y sono-Fenton en la eliminación de contaminantes emergentes. Ciencia, D. E. (n.d.). Desarrollada Durante La Ejecución Del Programa Consolider-Tragua.
- ❖ Yajaira, O., Galvis, N.F., Madrid, J. (2007) Recopilación de experiencias con Foto Fenton en el tratamiento de aguas. Tesis doctoral. Universidad de Medellín.
- ❖ Yoon J., Kim S., Lee D.S. Huh J.(2000). Characteristics of p-chlorophenol degradation by photo fenton oxidation. Water Science and Technology. 42 (3-4). 219-224.

ANEXO I. METODOLOGÍA ANALÍTICA

I.I. pH

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa y se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones H^+ . Para determinar el pH de las muestras acuosas se utiliza un pH-metro marca *CRISON*, modelo *GLP 21*, previamente calibrado con disoluciones tampón de pH 7,00 y 4,01. El método utilizado es el 4500-HB del *Standard Methods* (Eaton et al., 2005).

I.II. Turbidez

La turbidez se define como la reducción de la transparencia de un líquido originada por la presencia de materias sin disolver. Para medir la turbidez se utiliza un turbidímetro marca *HANNA Instruments* modelo *LP 2000*, de acuerdo a la norma *ISO 7027:1999*. Los turbidímetros constan de una fuente de luz para iluminar la muestra y detectores fotoeléctricos que miden la intensidad de la luz dispersada a 90° respecto a la fuente. El procedimiento consiste en medir la intensidad de la radiación dispersada por la muestra a una determinada longitud de onda y compararla con la de la disolución patrón. Los resultados se expresan en unidades nefelométricas de turbidez: NTU.

I.III. Conductividad

La conductividad es la expresión numérica de la capacidad de un agua para transportar la corriente eléctrica. Indica la concentración total de iones en el agua. Su determinación se realiza utilizando un conductímetro *CRISON* modelo *Basic 30*, provisto de una célula de dos electrodos (constante de la célula 1 cm^{-1}) y de acuerdo a la norma *UNE-EN ISO 27888:1994*. Para conocer la conductividad de una muestra se introduce la célula en ella, se agita y se espera unos minutos antes de tomar el valor. Los resultados se expresan en mS/cm o en $\mu\text{S/cm}$, según el rango de trabajo.

I.IV. Sólidos en suspensión totales (SST)

Este parámetro indica la cantidad de sólidos presentes en suspensión y que pueden ser separados por medios mecánicos. La metodología empleada se basa en el método 2540 D del *Standard Methods* (Eaton et al., 2005). Para medirlo se utiliza un fotómetro multiparámetro *Hach Lange DR 2800*, que utiliza para este parámetro una longitud de onda de 810 nm. (Altabás, 2015).

I.V. Fe disuelto

Para la determinación del hierro disuelto se utiliza un fotómetro multiparametro marca *Hanna Instruments*, modelo *HI 83099*.

I.VI Demanda química de oxígeno

La DQO es la cantidad de oxígeno consumido por las especies reductoras presentes en el agua. Este parámetro se determina mediante una adaptación del método 410.4 EPA, en un fotómetro multiparámetro marca *Hanna Instruments*, modelo *HI 83099*.

El método se basa en que los compuestos orgánicos oxidables reducen el ión dicromato (naranja) a ión cromo (III) (verde). Se determina la cantidad de cromo formada, utilizando para ello una lámpara de tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha a 420 nm.

I.VII Cafeína

Para la determinación de la cafeína se utiliza el espectrofotómetro de marca *Helios UV-VIS ThermoSpectronic*. La medida de la concentración de cafeína se realiza mediante rectas de calibrado. Se realizan dos rectas de calibrado, una con la matriz de agua destilada y otra con la matriz de agua de salida de planta de lodos activos (Apartados 3.2.1 y 3.2.2, respectivamente) analizando patrones de 1, 5, 10, 20, 30, 45 y 50 mg/l de concentración de cafeína.

Al representar cada absorbancia (eje y) frente a su concentración (eje x) se obtiene una curva, en la que se puede interpolar la absorbancia obtenida con la disolución de concentración desconocida y de este modo averiguar su concentración. La absorbancia se mide a 272.0 nm de longitud de onda. (Altabás, 2015).

En la Figura I.I se muestran las dos curvas de calibrado obtenidas.

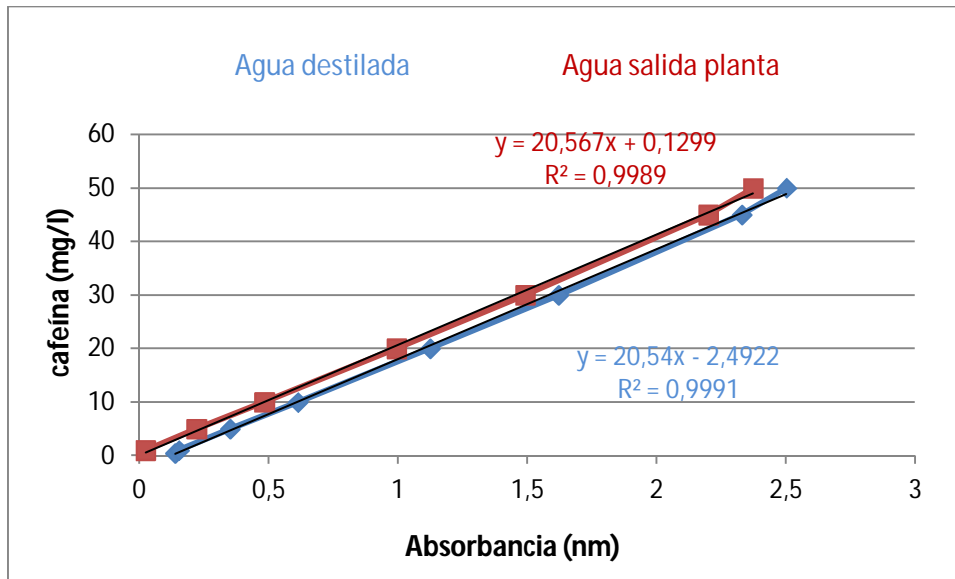


Figura I.I: Curvas de calibrado en matrices de agua destilada y agua de salida planta de lodos activos

I.VIII. Carbono orgánico disuelto (COD)

El Carbono Orgánico disuelto (COD) es un método de medida del contenido en carbono de las sustancias orgánicas disueltas y en suspensión del agua. Para medirlo se utiliza el analizador de COD marca *Shimadzu COD- V_{CSH}* basado en el método estándar 5310-B.

El método para analizar el COD se basa en una oxidación catalítica a 680 °C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO₂. Este CO₂ empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). De esta forma se calcula el carbono total (TC). El IC que contempla básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico. El COD se establece por diferencia de los anteriores (TC- IC) (Altabás, 2015).

ANEXO II. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR EXPERIMENTAL

II.1. Equipos empleados para la caracterización

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X de muestras en polvo permite determinar los compuestos cristalinos presentes en una muestra y en el caso de nuevos compuestos se puede estudiar y determinar su estructura. También se pueden estudiar cambios estructurales en función de la temperatura.

Los datos se han recogido a temperatura ambiente usando un difractómetro RIGAKU, modelo "D-Max/2500" provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona 40 Kv y 100 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación Ka 1.2. Condiciones de medida de 2θ 10° a 80° step=0.03° t=1s/step. Para la determinación de fases se ha utilizado la base de datos JCPDS-International Centre for Diffraction Data- 2000.

Fluorescencia de Rayos X

El análisis elemental por fluorescencia de rayos X permite determinar los elementos presentes en la muestra. Se puede realizar tanto en muestras sólidas (pastilla, polvo, lámina etc...) como líquidas y de una manera cualitativa o cuantitativa.

Para el análisis semicuantitativo de fluorescencia de rayos X se ha utilizado un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de *ThermoElectron*, serie *ARL*, modelo *ADVANT'XP*. El espectrómetro está equipado con un tubo de rayos X con ventana frontal de berilio (Be) y ánodo de rodio (Rh). La muestra se ha medido en polvo en atmósfera de helio (He). Se ha utilizado el programa "UNIQUANT" de *ThermoScientific*, que permite obtener un análisis semicuantitativo de los elementos comprendidos entre el sodio (Na) y el uranio (U) (Altabás, 2015).

II.II. Fases cristalinas

La Figura II.II muestra el difractograma de rayos X de una muestra del catalizador experimental

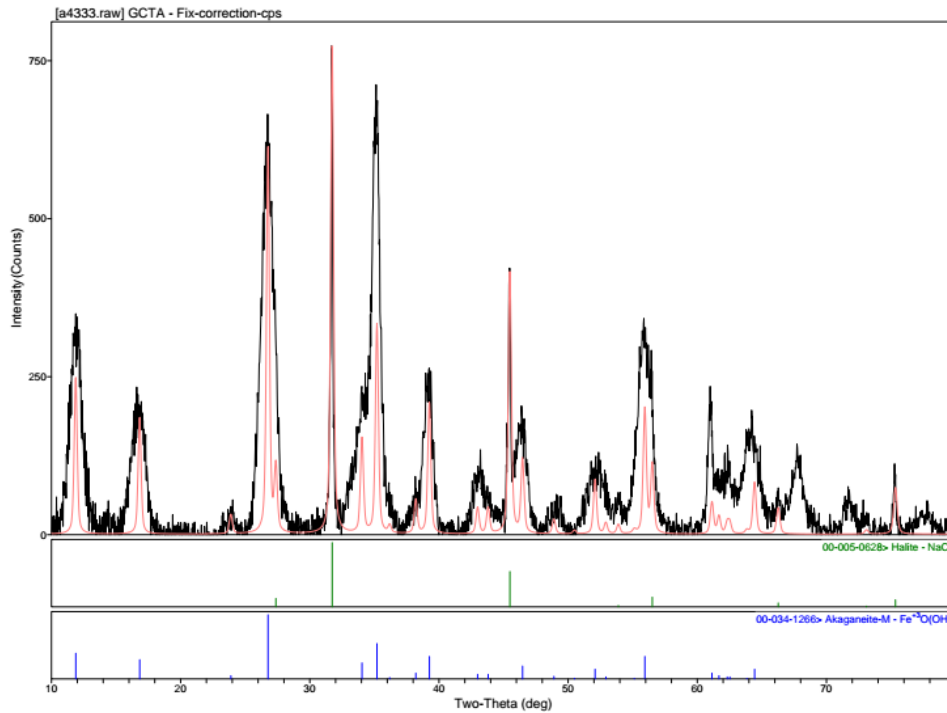


Figura II.I: Difractograma de Rayos X de una muestra del catalizador experimental

Como se aprecia en la tabla, el catalizador experimental, está compuesto por NaCl y por FeO(OH), por lo que hay una ligera diferencia comparándolo con la hematita, que es lo que se pretendía conseguir. A continuación se muestra la comparación del difractograma experimental con el patrón de la hematita.

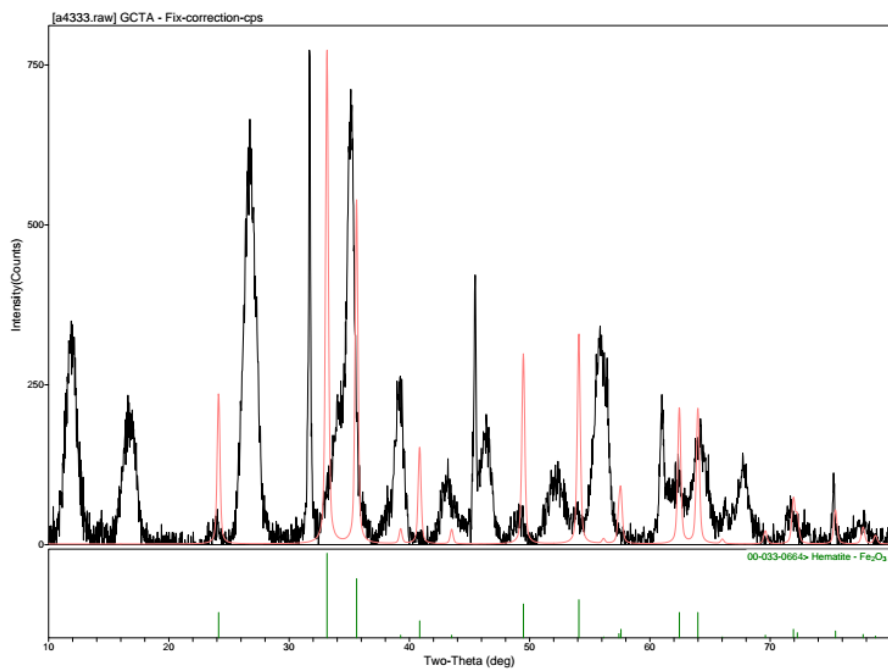


Figura II.II: Difractograma de Rayos X de una muestra del catalizador experimental comparado con el patrón de la hematita

ANEXO III. RESULTADOS

III.I. Ensayos de oxidación

Las Tablas III.I – III.IX muestran los resultados medios obtenidos en los ensayos de oxidación con matrices de agua destilada, agua de salida planta de lodos activos (Apartados 3.2.1 y 3.2.2, respectivamente). Se muestran los valores obtenidos en la cuantificación de cafeína, de COD y el Fe medido después del tratamiento Fenton asistido con luz solar, a distintas dosis de óxidos hierro y tiempos de tratamiento (30, 45, 60 min).

III.I.II Proceso Fenton con $FeCl_3$ asistido con luz solar

Estos experimentos se realizan todos ellos a tiempo de 60 min.

III.I: Resultados de los ensayos de oxidación en agua destilada

Relación Fe/H ₂ O ₂	pH _f	Absorbancia (mg/L)	[Caf] (mg/L)	TOC (mg/L)	% degrad caf	% degrad COD
1/25	6,2	2,3	44,8	1,3	23,9	5,5
	3,1	2,1	41,1	9,0	24,1	4,7
1/50	6,0	2,3	45,2	0,4	24,6	2,8
	3,1	2,2	43,1	4,7	23,4	7,4
1/75	5,8	2,3	44,3	2,1	25,5	0,0
	3,1	2,2	42,9	5,2	23,7	6,4

III.II: Resultados de los ensayos de oxidación en agua de salida de planta de lodos activos con 0,145 ml de H₂O₂

Relación Fe/H ₂ O ₂	pH _f	Absorbancia (mg/L)	[Caf] (mg/L)	COD (mg/L)	% degrad caf	% degrad COD
1/25	7,6	2,7	52,3	0,0	34,1	6,4
	3,1	2,3	44,1	10,3	30,7	15,9
1/50	7,6	2,6	51,7	0,0	34,2	6,3
	3,2	2,3	44,3	9,9	32,8	10,0
1/75	7,9	2,6	50,1	0,0	35,6	2,4
	3,2	2,3	45,0	8,7	30,5	16,4

III.III: Resultados de los ensayos de oxidación en agua de salida de planta de lodos activos con 0,265 ml de H₂O₂

Relación Fe/H ₂ O ₂	pH _f	Absorbancia (mg/L)	[Caf] (mg/L)	COD (mg/L)	% degrad caf	% degrad COD
1/25	7,0	2,9	57,1	0,0	35,2	3,5
	3,0	2,2	41,9	14,6	31,9	12,4
1/50	7,0	2,7	52,6	0,0	33,5	8,1
	3,0	2,3	43,9	10,7	30,4	16,5
1/75	7,1	2,6	50,7	0,0	34,3	6,0
	3,0	2,2	41,7	15,0	35,5	2,6

III.I.I Proceso Fenton con catalizador heterogéneo asistido con luz solar

Tabla III.IV: Resultados de los ensayos de oxidación en agua destilada con hematita

Matriz	t (min)	[Hematita] mg/l	pH _f	Absorbancia (nm)	[Cafeína] mg/l	% reducción cafeína	COD mg/l	% reducción COD	Hierro disuelto (µg/l)	
Agua destilada	30	0,25	3,3	2,3	45,7	0,0	26,0	0,0	19	
			5,9	2,4	46,6	0,0	24,5	3,4	5	
		0,5	3,5	2,4	46,4	0,0	26,5	0,0	41	
			6,5	2,4	47,3	0,0	24,7	2,6	19	
		1,0	3,4	2,5	48,6	0,0	25,1	0,7	81	
			6,1	2,5	48,6	0,0	25,2	0,4	35	
		2,0	3,2	2,2	41,9	0,0	25,5	0,0	91	
			5,6	2,5	48,9	0,0	25,6	0,0	42	
		45	0,25	3,3	2,4	46,6	0,0	26,2	0,0	12
				6,6	2,5	48,6	0,0	26,3	0,0	11
			0,5	3,5	2,2	41,7	7,7	24,8	1,9	36
				6,3	2,5	47,9	0,0	26,5	0,0	12
	1,0		3,4	2,2	43,5	3,9	27,3	0,0	78	
			5,9	2,5	49,3	0,0	26,4	0,0	29	
	2,0	3,5	2,3	45,0	0,9	26,7	0,0	85		
		6,0	2,4	46,8	0,0	26,5	0,0	36		
	60	0,25	3,3	2,2	43,1	4,7	26,2	0,0	8	
			5,7	2,4	47,0	0,0	25,8	0,0	1,5	
		0,5	3,6	2,1	40,8	9,4	25,3	4,3	7	
			5,7	2,3	45,1	0,6	26,7	1,2	12	
		1,0	3,5	2,2	42,7	5,6	25,3	0,0	49	
			5,4	2,3	45,4	0,0	25,3	0,0	17	
		2,0	3,4	2,3	44,8	1,3	25,7	0,0	60	
			5,4	2,4	46,4	0,0	25,6	0,0	25	

Tabla III.V: Resultados de los ensayos de oxidación en agua destilada con goetita

Matriz	t (min)	[Hematita] mg/l	pH _f	Absorbancia (nm)	[Cafeína] mg/l	% reducción cafeína	COD (mg/l)	% reducción COD	Hierro disuelto (µg/l)
Agua destilada	30	0,25	3,1	2,2	42,4	6,2	25,5	0,0	35
			6,2	2,5	49,3	0,0	26,2	0,0	30
		0,5	3,2	1,9	36,2	19,1	25,8	0,0	35
			5,9	2,5	48,5	0,0	25,0	1,2	39
		1,0	3,4	1,9	35,7	20,2	26,3	0,0	70
			5,9	2,4	47,4	0,0	26,6	0,0	44
	2,0	3,2	2,1	41,1	9,0	27,0	0,0	96	
		5,9	2,55	49,9	0,0	26,6	0,0	58	
	45	0,25	3,3	1,8	33,5	24,8	25,2	0,5	45
			6,6	2,5	49,6	0,0	26,9	0,0	29
		0,5	3,0	1,7	31,6	28,8	26,9	0,0	20
			5,9	2,5	48,0	0,0	27,3	0,0	20
		1,0	3,1	1,8	33,5	24,7	28,6	0,0	38
			6,6	2,5	48,7	0,0	27,2	0,0	23
	2,0	3,4	2,0	37,8	15,9	26,8	0,0	78	
		6,4	2,5	48,7	0,0	27,0	0,0	25	
	60	0,25	3,2	1,6	30,3	31,5	27,2	0,0	83
			5,8	2,5	49,3	0,0	27,5	0,0	15
		0,5	3,4	1,0	18,5	56,1	27,1	0,0	12
			5,9	2,5	48,3	0,0	26,4	0,0	4
		1,0	3,3	1,4	26,5	39,4	26,6	0,0	33
			4,8	2,6	51,2	0,0	29,4	0,0	16
	2,0	3,5	1,5	28,7	34,8	28,2	0,0	40	
		6,6	2,6	50,9	0,0	29,5	0,0	10	

Tabla III.VI: Resultados de los ensayos de oxidación en agua destilada con catalizador experimental

Matriz	t (min)	[Hematita] mg/l	pH _f	Absorbancia (nm)	[Cafeína] mg/l	% reducción cafeína	COD (mg/l)	% reducción COD	Hierro disuelto (µg/l)
Agua destilada	30	0,5	3,1	2,4	47,6	3,7	33,2	8,8	23
		1,0	3,2	2,3	43,7	11,2	35,5	2,6	35
		2,0	3,4	2,0	39,2	19,9	31,5	13,7	45
	45	0,5	3,5	1,4	25,8	40,8	26,9	0,0	19
		1,0	3,6	1,8	34,4	23,0	25,0	1,3	35
		2,0	3,2	2,4	47,3	41,0	26,9	0,0	59
	60	0,5	3,1	0,9	16,5	60,3	26,2	0,0	10
		1,0	3,3	1,6	30,2	31,6	23,8	5,8	40
		2,0	3,0	2,3	43,8	3,2	25,3	0,1	86

Tabla III.VII: Resultados de los ensayos de oxidación en agua de salida de planta de lodos activos con hematita

Matriz	t (min)	[Hematita] mg/l	pH _f	Absorbancia (nm)	[Cafeína] mg/l	% reducción cafeína	COD (mg/l)	% reducción COD	Hierro disuelto (µg/l)
Agua salida planta lodos activos	30	0,5	3,3	2,5	49,1	0,9	34,7	4,8	17
			7,4	2,7	52,6	0,0	35,1	3,6	14
		1,0	3,1	2,4	47,0	4,9	32,3	11,5	35
			7,2	2,5	49,5	0,1	33,8	7,4	17
		2,0	3,6	2,4	45,8	7,2	31,5	13,4	51
			7,4	2,6	50,1	0,0	34,9	4,2	33
	5,0	3,3	2,3	45,2	8,4	31,6	13,4	100	
		6,8	2,5	49,1	0,9	34,7	4,7	65	
	45	0,5	3,3	2,5	48,9	1,3	33,9	7,1	14
			7,6	2,6	50,9	0,0	36,5	0,0	11
		1,0	3,0	2,5	47,8	3,3	31,6	13,2	31
			7,9	2,6	50,1	0,0	35,2	3,4	25
		2,0	3,3	2,4	46,9	5,1	30,8	15,4	45
			7,9	2,5	48,9	0,0	35,1	3,7	39
	3,0	3,5	2,4	47,2	4,6	30,5	16,3	62	
		7,9	2,6	50,5	0,0	36,5	0,0	56	
	60	0,5	3,6	2,5	48,4	2,1	32,6	10,6	13
			7,8	2,6	49,9	0,0	36,0	1,2	8
		1,0	3,4	2,4	46,7	5,4	30,1	17,3	16
			7,9	2,6	51,5	0,0	33,6	7,8	12
		2,0	3,0	2,1	39,6	19,1	27,7	24,1	24
			7,8	2,6	50,1	0,0	35,2	3,3	21
	3,0	3,2	2,4	45,8	7,2	30,9	15,3	49	
		7,8	2,6	50,8	0,0	36,4	0,1	40	

Tabla III.VIII: Resultados de los ensayos de oxidación en agua de salida de planta de lodos activos con goetita

Matriz	t (min)	[Hematita] mg/l	pH _f	Absorbancia (nm)	[Cafeína] mg/l	% reducción cafeína	COD (mg/l)	% reducción COD	Hierro disuelto (µg/l)
Agua salida planta lodos activos	30	0,5	3,0	2,3	45,2	8,4	35,1	3,7	98
			8,1	2,6	50,9	0	37,4	0	42
		1,0	3,0	2,3	44,3	10	34	6,7	88
			8,0	2,6	50,9	0	37,1	0,0	51
		2,0	3,3	2,2	41,9	14,7	34,9	4,3	105
			7,9	2,5	48,9	1,5	37,5	0,0	66
	45	0,5	3,1	2,1	40,6	17,1	34,5	5,3	86
			7,7	2,6	50,5	0	37,5	0,0	82
		1,0	3,2	2,1	40,6	17,1	32,9	9,8	56
			7,7	2,6	51,2	0	35,8	1,8	0,0
		2,0	3,6	1,9	36,4	25,2	33,2	8,8	130
			7,9	2,4	47,4	4,1	36,3	0,4	8
		3,0	3,4	1,9	36,4	25,2	33,3	8,5	140
		4,0	3,3	1,9	36,8	24,6	33,1	9,2	144
	60	0,5	3,6	2,0	38,2	21,8	32,4	11,1	8
			8,1	2,6	51,3	0	36,5	0	0
		1,0	3,2	1,9	37,4	23,4	31,9	12,5	56
			7,9	2,6	51,2	0	35,5	2,5	17
		2,0	3,3	1,9	35,6	26,7	32,1	12,0	123
			8,4	2,7	52,1	0	36,5	0,0	44
		3,0	3,2	2,1	40,7	16,9	33,2	8,9	131

Tabla III.IX: Resultados de los ensayos de oxidación en agua de salida de planta de lodos activos con catalizador experimental

Matriz	t (min)	[Hematita] mg/l	pHf	Absorbancia (nm)	[Cafeína] mg/l	% reducción cafeína	COD (mg/l)	% reducción COD	Hierro disuelto (µg/l)
Agua salida planta lodos activos	30	0,5	3,4	1,8	34,4	22,8	29	0	23
		1,0	3,2	2,0	38,9	13,5	25,3	0,2	35
		2,0	3,3	2,5	49,7	0	27,9	15	45
	45	0,5	3,1	2,0	38,8	20,6	30,9	15,2	52
		1,0	3,2	1,6	30,2	37,2	32,5	10,7	55
		2,0	3,0	1,3	24,2	48,7	29,6	18,9	105
	60	0,5	3,2	0,9	16,5	60,3	26,2	0	10
			5,9	2,2	41,7	15,1	32,9	9,8	21
		1,0	3,0	1,1	20	56,8	31,4	13,8	51
			6,4	2,0	38,6	21,0	30,4	16,5	39
		2,0	3,1	0,6	10,8	74,4	28,6	21,6	95
			5,9	1,9	35,5	27	30,1	17,4	43

