

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES



TRABAJO FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN BIOTECNOLOGÍA INDUSTRIAL Y
AGROALIMENTARIA

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL
MEDIANTE FOTO-FENTON A pH NATURAL

SEPTIEMBRE 2011

DIRECTORES:

JOSÉ ANTONIO SÁNCHEZ PÉREZ

JOSÉ LUIS CASAS LÓPEZ

—
IRENE CARRA RUIZ

Almería a 12 de Septiembre de 2011

Los directores del Trabajo Fin de Máster realizado por la alumna Dña. IRENE CARRA RUIZ, de título “**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL MEDIANTE FOTO-FENTON A pH NATURAL**”, autorizan su presentación pública ante la Comisión Evaluadora del Máster en Biotecnología Industrial y Agroalimentaria en la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Almería.

JOSÉ LUIS CASAS LÓPEZ

PROFESOR TITULAR DE UNIVERSIDAD
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

JOSÉ ANTONIO SÁNCHEZ PÉREZ

CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

2.2 Análisis Químico

2.3 Experimentos a escala de laboratorio con simulador solar

2.4 Experimentos en planta piloto

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Experimentos a escala de laboratorio

3.2 Experimentos en planta piloto

4. CONCLUSIONES

1. Introducción

Debido a su uso creciente, productos farmacéuticos tales como anti-inflamatorios (ibuprofeno), analgésicos (paracetamol), antibióticos (flumequina) y anti-epilépticos (carbamazepina) se encuentran cada vez con más frecuencia en aguas residuales, aguas superficiales e incluso en aguas destinadas al consumo humano. Su vertido puede suponer riesgos ambientales, de salud pública y para el ecosistema acuático. Estas sustancias, aunque se encuentran en bajas concentraciones, pueden resultar peligrosas, ya que se van acumulando continuamente en el medio receptor [1].

Por este motivo, los fármacos se están convirtiendo en parte de los llamados contaminantes emergentes, ya que se piensa que el consumo a largo plazo de estas sustancias, aunque sea en concentraciones traza, puede causar efectos adversos en la salud. Estos contaminantes, a no ser que se eliminen de manera específica, pueden persistir y ser liberados al medio sin verse afectados por un tratamiento convencional, normalmente basado en un proceso biológico de fangos activados [2].

En otros casos, estos contaminantes pueden verse transformados. Por ejemplo, la adición de cloro como método de desinfección de aguas residuales con contenido en acetaminofén, más conocido como paracetamol, puede producir la cloración de este contaminante emergente, produciendo dos subproductos clorados y otros dos productos de oxidación asociados con los efectos letales que tiene la sobredosis de este fármaco en humanos [3].

El paracetamol es un fármaco con aplicaciones antipiréticas y anti-inflamatorias, que no tiene efectos secundarios si se utiliza en la dosis correcta. Sin embargo, una dosis mayor de la

recomendada causa daños en el riñón y el hígado [4]. A pesar de esto, se han llegado a encontrar trazas de esta sustancia en aguas de consumo humano que pueden suponer un consumo superior a la cantidad diaria recomendada [2].

Es por esto, que el agua a reutilizar debería estar libre de este tipo de contaminantes persistentes y no biodegradables. Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales se suelen basar en procesos biológicos como tratamiento secundario para depurar el agua, pero los compuestos no biodegradables escapan a este tipo de tratamiento.

En las últimas décadas, para superar los inconvenientes de los tratamientos convencionales, se han desarrollado técnicas de oxidación química como procesos complementarios a los biológicos tradicionales. Entre estas técnicas destacan los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (PPOA), que han demostrado ser efectivos en la degradación de contaminantes orgánicos solubles. Los PPOA no sólo transforman químicamente los contaminantes, sino que presentan ventajas como el alto grado de mineralización de algunos compuestos, su capacidad para oxidar a bajas concentraciones de materia orgánica, las rápidas velocidades de reacción y la oxidación no selectiva de contaminantes [5].

En estos procesos la oxidación se produce por la generación de radicales libres, que son las especies responsables de la oxidación de los contaminantes hasta CO_2 y agua. Destacan los radicales hidroxilo debido a su alto potencial de oxidación ($E^\circ = -2.8 \text{ V}$) y a que degradan de manera efectiva contaminantes orgánicos refractarios. Muchos PPOA utilizan como agente oxidante principal el peróxido de hidrógeno, que no supone peligro medioambiental y se descompone de manera natural en agua y oxígeno [6].

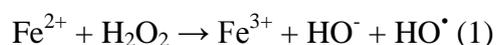
La generación de radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno puede lograrse electroquímicamente, sonoquímicamente, fotoquímicamente y por catálisis homogénea y heterogénea. La mayoría de los PPOA hacen uso de una combinación de oxidantes y

radiación ($O_3/H_2O_2/UV$), incluyendo el uso del catalizador si se trata de fotocatalisis (Fe^{2+}/H_2O_2) [7].

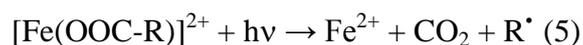
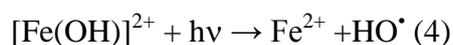
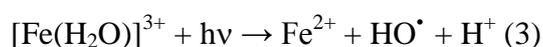
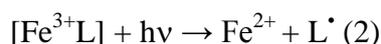
A pesar de su efectividad y ventajas, estos procesos presentan también desventajas asociadas a la alta cantidad de oxidante necesaria en algunos casos, alta demanda de electricidad (procesos con ozono o uso de lámparas UV), el pH de operación (foto-Fenton a pH 2.8) y tiempos de tratamiento largos para alcanzar altos grados de mineralización. Sin embargo, en muchos casos no es necesario alcanzar una mineralización tan avanzada, sino una oxidación parcial hasta intermedios biodegradables.

Resultan especialmente interesantes los PPOA capaces de utilizar la energía solar como fuente de energía, ya que esto disminuye los costes de operación e introducen una ventaja medioambiental. De entre dichos procesos, destaca el proceso de fotocatalisis homogénea, foto-Fenton, por ser uno de los PPOA que más habilidad presenta para degradar contaminantes orgánicos. Se trata de un proceso en el que el Fe (II) actúa como catalizador y descompone rápidamente al peróxido de hidrógeno. Esta reacción mejora en presencia de radiación UV-vis aumentando la velocidad del proceso [11].

La combinación de Fe (II) y peróxido de hidrógeno induce una serie de reacciones catalíticas en cadena iniciada por la conversión del peróxido de hidrógeno en el radical hidroxilo, en la conocida como reacción de Fenton (ecuación 1), en la que el Fe (II) es oxidado a Fe (III). Los radicales hidroxilo generados pueden reaccionar con la materia orgánica, peróxido de hidrógeno u otros radicales. En estos dos últimos casos se estaría dando un consumo ineficiente de radicales, ya que estarían consumiéndose sin oxidar materia orgánica, además de consumir reactivo, en el caso de la reacción con peróxido de hidrógeno.

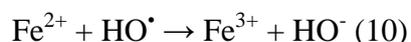
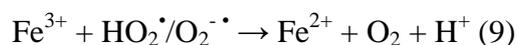


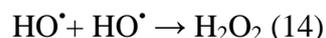
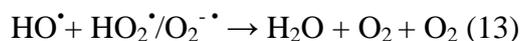
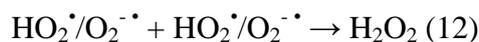
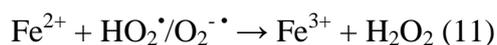
El Fe (III) es reducido a Fe (II), regenerándose de esta manera el catalizador. Esto ocurre en ausencia de luz (proceso Fenton) y, más rápidamente, en presencia de luz (proceso foto-Fenton). Esta reducción puede seguir distintas vías: se forman distintos complejos de Fe (III) que se disocian rápidamente y por acción de la luz el Fe (III) puede volver a ser reducido a Fe (II) (ecuaciones 2, 3 y 4) [8]. También es posible la foto-d Descarboxilación de carboxilatos de hierro (reacción 5) [8, 9, 10].



Estas reacciones ponen de manifiesto que la eficiencia del proceso foto-Fenton tradicional depende de la formación cíclica de Fe (II)/Fe (III) [12].

En este sistema, el radical hidroxilo actúa como portador de la cadena y como oxidante y puede reaccionar con Fe (II) y H_2O_2 propagando la cadena y produciendo radicales adicionales (O_2^{\bullet} o su conjugado ácido, HO_2^{\bullet}) (ecuación 8). Estos radicales también pueden participar en la reducción del Fe (III) de nuevo a Fe (II) (ecuación 9), o bien, pueden parar la cadena oxidando al Fe (II) (reacciones 10 y 11). De igual modo, se pueden dar otras reacciones de terminación de la cadena con otros radicales (reacciones 12, 13 y 14) [13].





Por otro lado, el aumento en la cantidad de peróxido de hidrógeno, produce un aumento en la generación de $\text{HO}\cdot$, pero un exceso disminuye la velocidad de reacción global del proceso debido a que aumenta la probabilidad de reacción de los propios radicales con el peróxido de hidrógeno (ecuación (15)).



Esto implica que la cantidad de peróxido utilizada y la forma en la que se adicionan son parámetros de especial importancia [8].

Este proceso ha sido aplicado con éxito para muchos tipos de contaminantes, entre ellos compuestos orgánicos como fenoles o pesticidas y fármacos como ibuprofeno, sulfamethazina, amoxicilina, guanidina o paracetamol [1, 14, 15, 16, 17].

Sin embargo, este proceso es muy dependiente del pH. El pH óptimo de este proceso es 2.8, ya que el hierro se mantiene en disolución [11] y a este pH predomina la especie de hierro $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, que es una especie más reactiva que el Fe (II) [18]. Pero este valor de pH supone altos costes de operación debido a la cantidad de reactivo necesario para ajustarlo, junto con el impacto ambiental que supone trabajar en condiciones de pH tan extremas.

Esto promueve que se estudie la posibilidad de un proceso foto-Fenton modificado en el que se pueda partir de condiciones de pH neutras. A pH neutro, la precipitación de Fe (III) como oxihidróxidos hidratados, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, inhibe la regeneración del Fe (II). Además, las sales

de Fe (II) tienden a co-precipitar con estos oxihidróxidos de Fe(III) si ambos iones están presentes a pH neutro [19, 21]. Este hecho conlleva una pérdida en la eficiencia del proceso en estas condiciones. Pero la disminución en la eficiencia del proceso foto-Fenton a pH neutro no sólo se debe a la precipitación del catalizador, sino a que a estos valores de pH la reacción del Fe (II) con H₂O₂ no siempre produce ·OH y, de hecho, el mecanismo de reacción podría ser diferente al del proceso foto-Fenton a pH 2.8 [19, 20, 22].

Para evitar estos problemas asociados al pH se han estudiado sistemas de foto-Fenton modificado en el que se utilizan quelantes del hierro estables a pH neutro, para así mejorar la generación de radicales hidroxilo y la eficiencia de la degradación. En muchos estudios, para mantener al hierro en disolución se han utilizado quelantes sintéticos como aminopolicarboxilatos, porfirinas o ftalocianinas [20, 21, 23]. En otros casos se ha utilizado citrato y ácido 2-hidroxiethyliminodiacético como quelantes y se ha estudiado la eficiencia del glutamato como complejante [24]. Recientemente se ha utilizado chitosan con glutaraldehído como estabilizador para evitar la precipitación del hierro [25].

En este trabajo se estudia la oxidación del paracetamol como contaminante modelo, debido a su acumulación en el medio receptor, ya que no es eliminado mediante sistemas convencionales de tratamiento de aguas. Para ello se ha aplicado un proceso de foto-Fenton a pH libre como tratamiento terciario como un primer paso para realizar este tratamiento en condiciones de pH neutro. Se evalúa su degradación utilizando como fuente de hierro sulfato de hierro y se compara el resultado utilizando otros compuestos de hierro evaluados previamente a escala de laboratorio: d-gluconato de hierro, lactato de hierro, mesilato de deferoxamina y ferroactiv (fertilizante). Los tres primeros compuestos son principios activos utilizados en aplicaciones médicas, desvinculando este trabajo de otros en los que se aplican compuestos de uso puramente químico. El d-gluconato de hierro y el lactato de hierro son complejos de hierro Fe²⁺ empleados en enfermedades relacionadas con la falta de hierro en el

organismo y el mesilato de deferoxamina es un complejante de Fe^{3+} utilizado en casos opuestos a los anteriores, en los que hay exceso de hierro en el organismo. Se ha optado por este tipo de compuestos, que son solubles a pH 7, junto con el fertilizante Ferroactiv, que tiene un principio activo (FeEDDHA) similar al EDTA, que se ha utilizado con éxito como complejante del hierro [26]. Se ha trabajado a escala de laboratorio con simulador solar, así como en planta piloto exterior. Con respecto a las condiciones de operación, se ha dado especial importancia a la adición de peróxido de hidrógeno, ya que se ha observado que la forma de adición cuando el experimento se realiza a pH 2.8 puede variar en gran medida la mineralización alcanzada al final del proceso [8]. Concretamente, se realizaron experimentos en planta piloto empleando una doble adición de peróxido de hidrógeno y posteriormente se repitieron aplicando una adición continua. Los objetivos principales del trabajo son estudiar el proceso foto-Fenton partiendo de pH neutro utilizando distintas fuentes de hierro y comprobar el efecto del modo de adición del peróxido de hidrógeno en estas condiciones.

2. Materiales y métodos

2.1 Reactivos

Para la realización de los experimentos se utilizó acetaminofén de alta pureza (99%), lactato de hierro (II) hidrato (98%), d-gluconato de hierro dihidrato (98%), mesilato de deferoxamina (92.5%), todos ellos suministrados por Sigma-Aldrich. El fertilizante Ferroactiv fue suministrado por la empresa Deretil y contiene un 4% en hierro. El sulfato de hierro (II) heptahidratado (99%) se obtuvo de Fluka y el ácido sulfúrico (95-97%), el hidróxido sódico y el peróxido de hidrógeno al 30%, de J. T Baker.

2.2 Análisis químico

El carbono orgánico total (TOC, de sus siglas en inglés *Total Organic Carbon*) se analizó con un analizador TOC-V CPH (Shimadzu). La concentración de peróxido de hidrógeno se midió mediante un método colorimétrico con metavanadato de amonio a 450 nm [27]. La concentración de hierro se determinó según el procedimiento estandarizado ISO 6332 con o-fenantrolina mediante espectrofotometría a 510 nm.

2.3 Experimentos a escala de laboratorio con simulador solar

(Del 21-02-2011 al 05-03-2011) Se realizaron experimentos preliminares en el laboratorio utilizando reactores tipo mezcla perfecta de 250 mL dentro del simulador solar SunTest CPS+solar box de Atlas programable, de manera que el volumen iluminado era del 100%. El rango de emisión del simulador abarca de 250 a 765 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$. Éste se programó para emitir 32 W/m^2 de radiación UV. Para los experimentos se utilizó una concentración de 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC de acetaminofén, 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+} y 1270 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 . Para cada muestra se analizó el TOC, la concentración de hierro y la de peróxido de hidrógeno en el reactor a lo largo de dos horas de experimento. Como fuente de hierro se utilizó sulfato de hierro, lactato de hierro, d-gluconato de hierro, Ferroactiv y mesilato de deferoxamina.

El pH se ajustó a 2.8 con ácido sulfúrico 2 N para el experimento de referencia y el resto de experimentos se ajustaron a pH 7 utilizando disolución 1 M de hidróxido sódico. En el caso del experimento con sulfato de hierro, se preparó la disolución de paracetamol con agua destilada y se ajustó el pH; posteriormente se adicionó el sulfato de hierro y se puso en marcha el experimento con la adición del peróxido de hidrógeno y el inicio del programa del simulador solar. Para el resto de experimentos, al utilizarse compuestos orgánicos que pueden modificar el pH, se preparó primero la disolución de paracetamol con la fuente de hierro y después se ajustó el pH, empezándose el experimento con la adición de peróxido de hidrógeno y la luz incidente del simulador solar.

2.4 Experimentos en planta piloto

(Del 07-03-2011 al 10-06-2011) Los experimentos en planta piloto se realizaron en un colector parabólico compuesto (CPC). La planta cuenta con 5 tubos de Pyrex® de 46 mm de diámetro interno y 1.5 m de largo (1.41 m iluminados). Para los experimentos se utilizó un lazo con dos de los cinco tubos del foto-reactor junto con un tanque de recirculación para un volumen de 7 L por carga, lo que supone un volumen iluminado del 79% y un tiempo de residencia de 30 s. Los experimentos se realizaron cargando agua destilada y añadiendo los reactivos en el tanque de recirculación. Como fuente de hierro se utilizó sulfato de hierro, lactato de hierro y d-gluconato de hierro, ajustando el pH con hidróxido sódico y ácido sulfúrico en el mismo orden y con la misma estrategia que la empleada en el simulador. Durante este proceso, se cubrió la planta con tela negra para evitar la posible fotólisis de los complejos de hierro. Se siguieron, al igual que en los experimentos en simulador solar, las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno y el TOC en experimentos de 1 h y 2 h. La planta tiene sensores conectados en línea a una tarjeta de adquisición de datos *LabJack* que permite tener valores en continuo de pH, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto y radiación, que se midieron durante los experimentos. El oxígeno disuelto (DO, de sus siglas en inglés *Dissolved Oxygen*) se utilizó como variable de seguimiento de la reacción. Para el seguimiento de la radiación UV se utilizó un radiómetro LP UVA 02 de DeltaOhm, que permite medir en todo el rango UV.

Los experimentos realizados en la planta se llevaron a cabo a 100 y 50 mg·L⁻¹ TOC de paracetamol y 20 mg·L⁻¹ Fe²⁺. Se realizaron experimentos a distintas condiciones de operación: con una adición inicial de peróxido de hidrógeno de 1270 mg·L⁻¹, con dos adiciones y con una adición continua a un caudal de 0.34 mL·min⁻¹ de disolución de peróxido de hidrógeno al 17.5% durante los primeros 35 min (310 mg·L⁻¹ de peróxido de hidrógeno total añadido). En este último caso, la adición se realizó con una bomba peristáltica que

dosificaba directamente al tanque de recirculación. En el caso de los experimentos con dos adiciones, la cantidad de peróxido se calculó de manera que en la primera adición realizada se mantuviera la relación $[H_2O_2](mM)/[TOC](mM)=1.65$, considerada como óptima para experimentos a pH 2.8 con paracetamol [8], y para la segunda adición, la mitad de este valor. La segunda adición se realizó siguiendo el DO en línea, que permite determinar cuándo se está agotando el peróxido de hidrógeno, junto con la medida espectrofotométrica del mismo.

Las condiciones experimentales ensayadas en planta piloto se sintetizan en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación de los experimentos realizados en planta piloto.

Fuente de hierro	Experimento	Condiciones iniciales			
		TOC (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg·L ⁻¹)	pH
Sulfato de hierro	1. Condiciones utilizadas en simulador	100	1270	20	7
	2. Dos adiciones de peróxido de hidrógeno	50	338	20	2.8
	3. Dos adiciones de peróxido de hidrógeno	50	338	20	7
	4. Adición continua de peróxido de hidrógeno	50	310	20	7
Gluconato de hierro	5. Condiciones utilizadas en simulador	100	1270	20	7
	6. Dos adiciones de peróxido de hidrógeno	50	675	20	7
	7. Adición continua de peróxido de hidrógeno	50	310	20	7
Lactato de hierro	8. Condiciones utilizadas en simulador	100	1270	20	7
	9. Dos adiciones de peróxido de hidrógeno	50	495	20	7
	10. Adición continua de peróxido de hidrógeno	50	310	20	7

3. Resultados y discusión

3.1 Experimentos a escala de laboratorio

En el laboratorio se realizaron experimentos en reactores tipo mezcla perfecta de 250 mL utilizando el simulador solar como fuente de radiación UV, la cual se mantuvo constante en un valor de 32 W/m². Se optó por mantener esta radiación para estudiar los resultados obtenidos sin tener que tener en cuenta más variables que no fueran las concentraciones de reactivos y el pH. La cantidad de paracetamol empleada fue de 100 mg·L⁻¹ de TOC (157.5 mg·L⁻¹ de paracetamol, ~1 mM de paracetamol), que es una concentración considerada como suficiente para poder ver variaciones producidas durante los experimentos, dado que a concentraciones menores podrían darse variaciones que no pudieran apreciarse. Se trata, además, de una cantidad no muy alejada de las concentraciones de TOC obtenidas a la salida de depuradoras municipales, ya que hay que tener presente que se trata de aplicar la fotocatalisis como tratamiento terciario. La concentración de hierro fue de 20 mg·L⁻¹ de Fe²⁺ en todos los experimentos, considerada como la óptima para trabajar en colectores parabólico-compuestos [28] de características análogas a las de la planta piloto. Esta concentración de hierro se aportó como sulfato de hierro (II), d-gluconato de hierro, lactato de hierro, mesilato de deferoxamina y Ferroactiv. Se realizó una adición inicial de peróxido de hidrógeno con una concentración equivalente a la doble de la necesaria para oxidar todo el paracetamol presente (ecuación 16) y que se corresponde con un valor de 1270 mg·L⁻¹ H₂O₂, de manera que si la reacción se detenía, no pudiera deberse a ausencia de radicales hidroxilo. El pH de partida en todos los experimentos fue de 7, excepto en un experimento con sulfato de hierro en el que se partió de pH 2.8 y se consideró como referencia.



En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos a las 2 h de experimento: la mineralización alcanzada (expresada en función del TOC), la concentración final de hierro y la de peróxido de hidrógeno consumido, todo ello expresado en porcentaje.

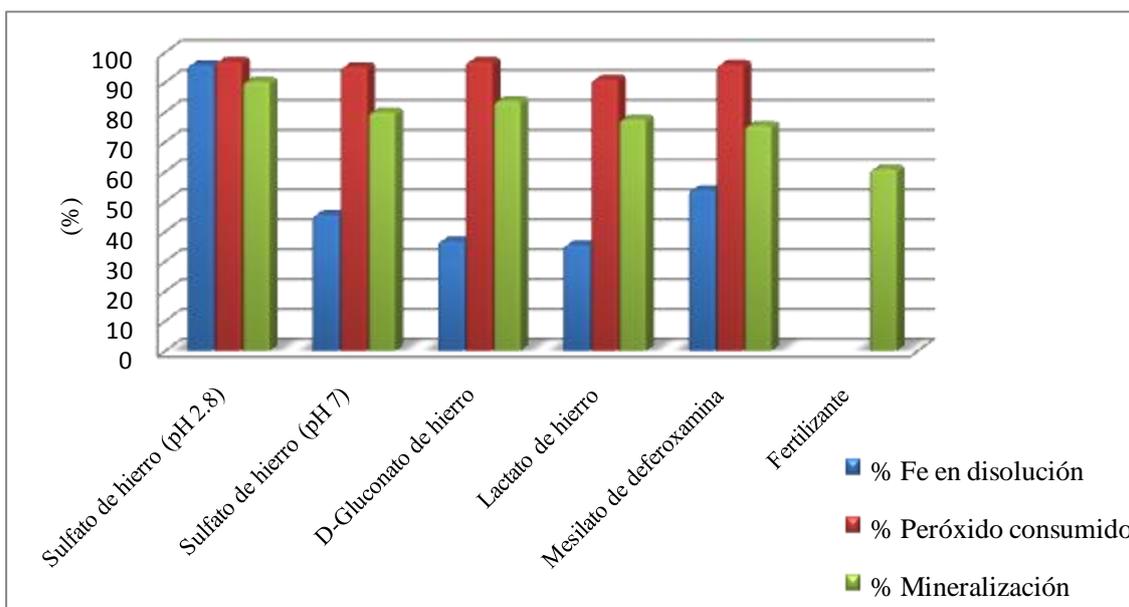


Figura 1. Degradación del acetaminofén ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC) mediante foto-Fenton con distintas fuentes de hierro ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $1270 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$).

Como era de esperar, en el experimento con sulfato de hierro a pH 2.8 el hierro se mantuvo en disolución durante todo el proceso, alcanzándose cerca del 90% de mineralización y consumiéndose prácticamente todo el peróxido de hidrógeno. Llama la atención, con respecto al experimento con sulfato de hierro partiendo de pH 7, que se alcance una mineralización cercana al 80% a pesar de que el hierro en disolución tras 2 h de experimento sea del 45% ($\sim 9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$). Esto se debe a que probablemente a este pH inicial el mecanismo de reacción difiera del estudiado a pH 2.8, como algunos autores indican [29, 30].

Con respecto a los dos complejos de hierro, su comportamiento durante los experimentos en simulador fue similar, alcanzando una mineralización próxima al 80% y una concentración final de hierro del 6%. El mesilato de deferoxamina y el fertilizante aportaban coloración rojiza al agua, por lo que las medidas de hierro y peróxido de hidrógeno no fueron posibles, excepto en el caso del experimento con mesilato de deferoxamina, en el que se pudieron medir estas concentraciones a los 120 min debido a la pérdida de coloración de la disolución.

Esta pérdida de coloración probablemente fuera debida a la propia oxidación del complejante durante la reacción por los radicales.

Tabla 2. TOC aportado por las distintas fuentes de hierro para 20 mg·L⁻¹ Fe²⁺.

Fuentes de hierro	TOC aportado por las fuentes de hierro (mg·L ⁻¹)	TOC inicial total (mg·L ⁻¹)	Eficiencia $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{H}_2\text{O}_2$
Sulfato de hierro (II) pH 2.8	0	100	0.09
Sulfato de hierro (II) pH 7	0	100	0.07
D-gluconato de hierro (II)	50	150	0.10
Lactato de hierro (II)	15	115	0.07
Mesilato de deferoxamina	100	200	0.13
Ferroactiv	150	250	-

No obstante, hay que tener en cuenta que la mineralización alcanzada está expresada en términos relativos y que el TOC inicial en cada caso es distinto, ya que a los 100 mg·L⁻¹ de TOC aportados por el acetaminofén hay que sumarle el TOC que aporta cada uno de los compuestos de hierro. Por esto, una manera de medir la eficacia de la reacción es comparando la variación de TOC obtenida con respecto al peróxido de hidrógeno consumido, $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{H}_2\text{O}_2$, expresado en razón molar (tabla 2). Se puede ver que la eficiencia es similar en todos los experimentos, excepto para el mesilato de deferoxamina, que es ligeramente mayor que en el resto. Aun así, se opta por no utilizar este compuesto ni el fertilizante Ferroactiv por la coloración que presentan y el alto TOC que aportan, teniendo en cuenta la concentración de contaminante modelo.

3.2 Experimentos en planta piloto

Una vez realizados los experimentos en simulador, cuyo principal objetivo era estudiar el comportamiento de las distintas fuentes de hierro, se procedió a realizar la experimentación en planta piloto a distintas condiciones de operación (tabla 1).

En todos los casos se representan la variación de las concentraciones de hierro, peróxido de hidrógeno, oxígeno disuelto y TOC frente al tiempo real y frente al tiempo t_{30W} . Dado que el tiempo para mineralizar cierto porcentaje depende de la radiación UV incidente, es difícil comparar entre experimentos si se mira el tiempo real, ya que la radiación es variable. El tiempo t_{30W} es un parámetro que permite comparar entre distintos experimentos, ya que expresa el tiempo de reacción si la radiación ultravioleta tuviera un valor constante de $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ (ecuación 17), que es la radiación UV un día de verano a mediodía.

$$t_{30W} = t_{30W_{n-1}} + \Delta t_n \cdot \frac{\overline{UV}}{30} \cdot \frac{V_i}{V_t} \quad (17)$$

$$\text{Para } \Delta t_n = t_n - t_{n-1}; t_0 = 0 \text{ (n=1)}$$

Donde t_n , es el tiempo experimental en la muestra (min), \overline{UV} es la radiación ultravioleta promedio (W/m^2) en el intervalo Δt_n (min), V_i/V_t es la fracción de volumen iluminado del sistema, en este caso 0.79.

En primer lugar se realizaron experimentos utilizando sulfato de hierro, d-gluconato de hierro y lactato de hierro aplicando las condiciones indicadas para los experimentos realizados en el laboratorio. Posteriormente, se realizaron experimentos disminuyendo la concentración de paracetamol a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC para trabajar con concentraciones de TOC típicas de efluentes de depuradoras. Se mantuvo la concentración de hierro ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), pero la de peróxido de hidrógeno se disminuyó para optimizar el proceso y se cambió la forma de adición. Se realizaron experimentos con dos adiciones de peróxido de hidrógeno manteniendo para la primera la relación $[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mM})/[\text{TOC}](\text{mM}) = 1.65$ [8] y la segunda adición, la mitad de este valor. Tras probar con dos adiciones, se realizaron experimentos con adición de peróxido en continuo durante los primeros 35 min de reacción.

a. Experimentos con sulfato de hierro (II)

En el experimento realizado con las condiciones utilizadas en el simulador ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $1270 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ TOC}$ paracetamol) partiendo de pH 7 se produce una mineralización cercana al 80%, lo cual se corresponde con los resultados vistos en el laboratorio (tabla 3), a pesar de que la precipitación del hierro ocurre desde principio del experimento (figura 2).

Tabla 3. Comparación entre los resultados obtenidos en simulador y planta piloto ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TOC de acetaminofén, $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ y $1270 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$).

Fuentes de hierro	Mineralización (%)	
	Simulador	Planta Piloto
Sulfato de hierro (II) pH 7	80	78
D-gluconato de hierro (II)	84	74
Lactato de hierro (II)	78	7

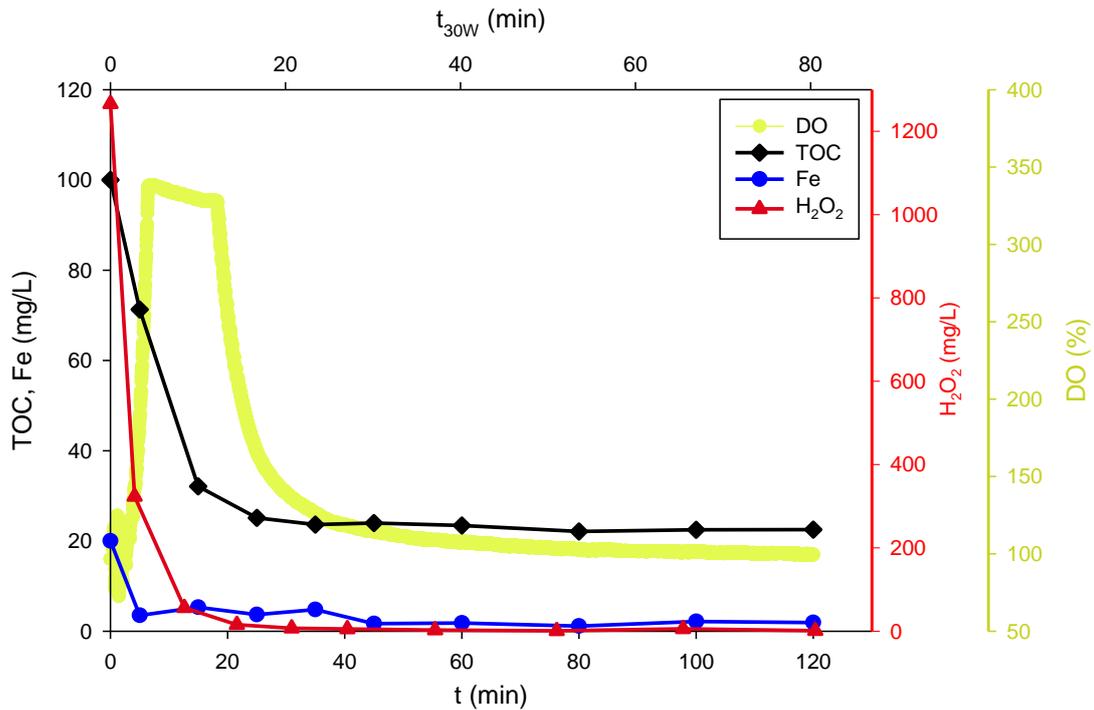


Figura 2. Degradación del acetaminofén ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC) mediante foto-Fenton con sulfato de hierro partiendo de pH 7 ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $1270 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$).

Una vez comprobada la reciprocidad de los resultados en planta, se procedió a realizar el experimento con dos adiciones de peróxido de hidrógeno ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC, una adición de $225 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ y otra de $113 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a pH 2.8 como referencia y a pH inicial de 7. En este último caso, la concentración de TOC alcanzó los $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (~75% mineralización) en menos de 30 min (figura 4) mientras el hierro precipitó hasta $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La segunda adición de peróxido de hidrógeno se realizó a los 9 min siguiendo la curva de DO. Este comportamiento es análogo al obtenido en el experimento de referencia (figura 3), lo cual hace pensar que el proceso foto-Fenton a pH libre con sulfato de hierro es eficaz a bajas concentraciones de TOC cuando se utiliza acetaminofén. De hecho, el tiempo expresado como t_{30W} y la eficacia para alcanzar el 50% de mineralización son prácticamente los mismos en ambos casos (tabla 4).

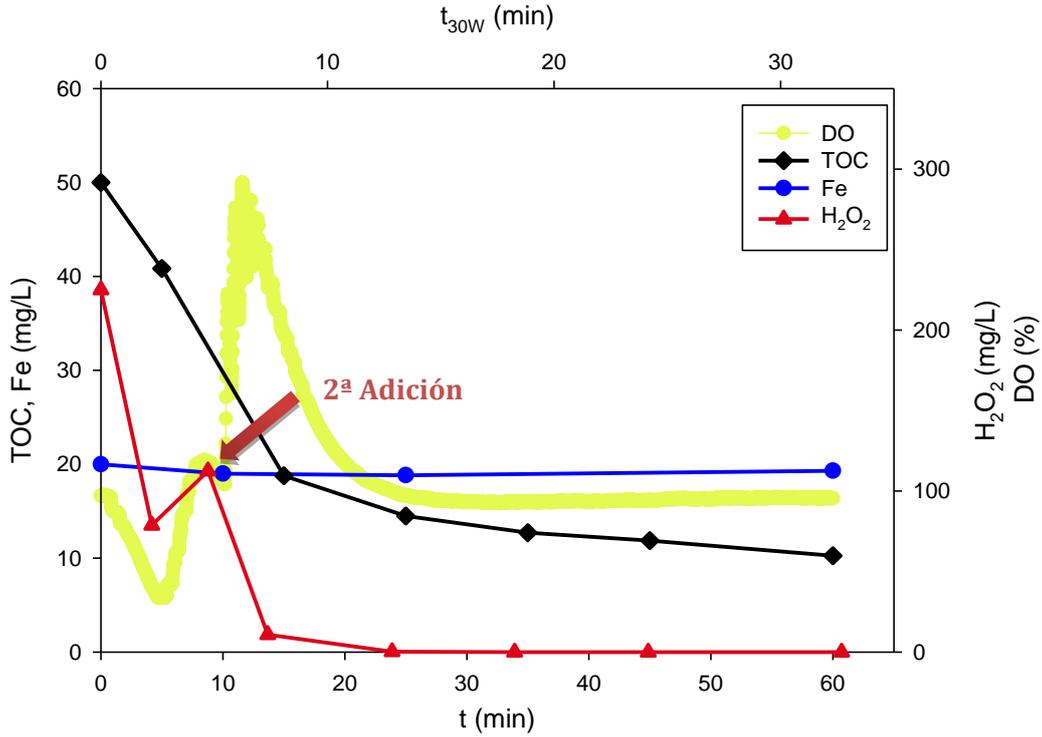


Figura 3. Degradación del acetaminofén ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC) mediante foto-Fenton con sulfato de hierro a pH 2.8 ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$) y dos adiciones de peróxido de hidrógeno ($225 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al comienzo y $113 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a los 10 min de H_2O_2)

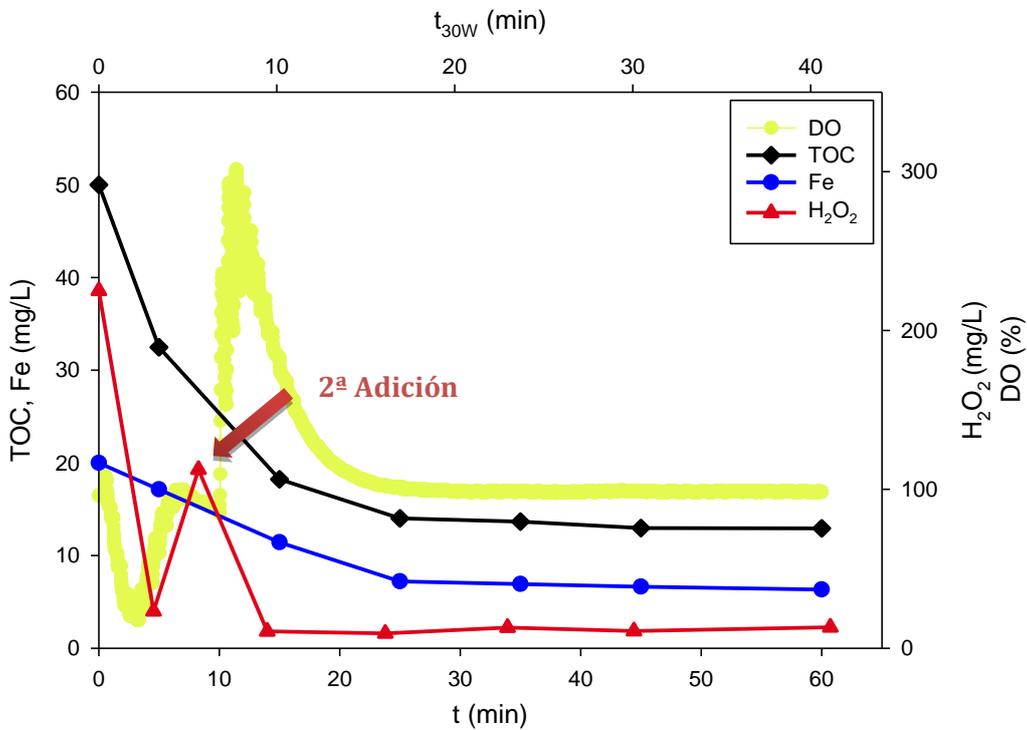


Figura 4. Degradación del acetaminofén ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC) mediante foto-Fenton con sulfato de hierro partiendo de pH 7 ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$) y dos adiciones de peróxido de hidrógeno ($225 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al comienzo y $113 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a los 9 min de H_2O_2)

Posteriormente se realizó un experimento a pH 7 inicial con adición continua de peróxido de hidrógeno hasta los 35 min de experimento (figura 5). En este caso, la reacción fue más lenta (tabla 4), probablemente debido a que la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno añadida no era suficiente, a pesar de que la concentración final fue de 310 mg·L⁻¹. Esto alarga el tiempo de operación para alcanzar la misma mineralización, por lo que se considera menos eficiente la adición continua en estas condiciones que la doble adición de peróxido de hidrógeno.

Tabla 4. Comparación entre los resultados obtenidos con dos adiciones y adición continua de peróxido de hidrógeno.

Parámetros	Dos adiciones		Adición continua
	Sulfato de hierro (II) pH 2.8	Sulfato de hierro (II) pH 7	Sulfato de hierro (II) pH 7
t _{30W} (min)	6	7	11
ΔTOC/ΔH ₂ O ₂	0.07	0.08	0.10

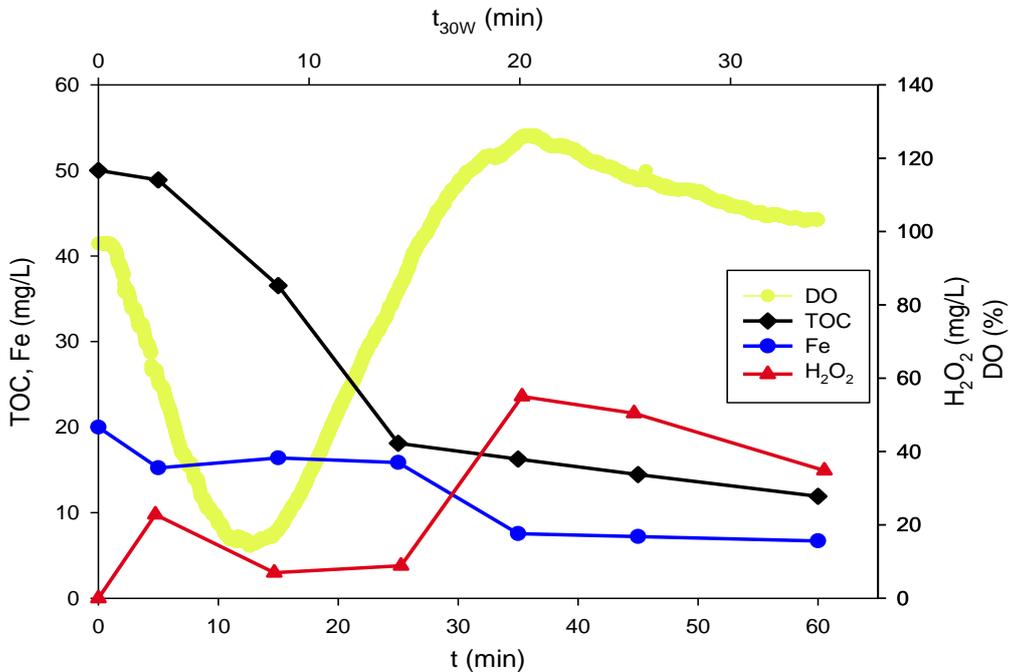


Figura 5. Degradación del acetaminofén (50 mg·L⁻¹ TOC) mediante foto-Fenton con sulfato de hierro partiendo de pH 7 (20 mg·L⁻¹ Fe²⁺) y adición continua de H₂O₂ durante 35 min (310 mg·L⁻¹ de H₂O₂ totales).

Con respecto al pH, éste va disminuyendo conforme va avanzando la reacción (figura 6) debido a la hidrólisis del hierro y a los intermedios de oxidación que se van formando tienen carácter ácido.

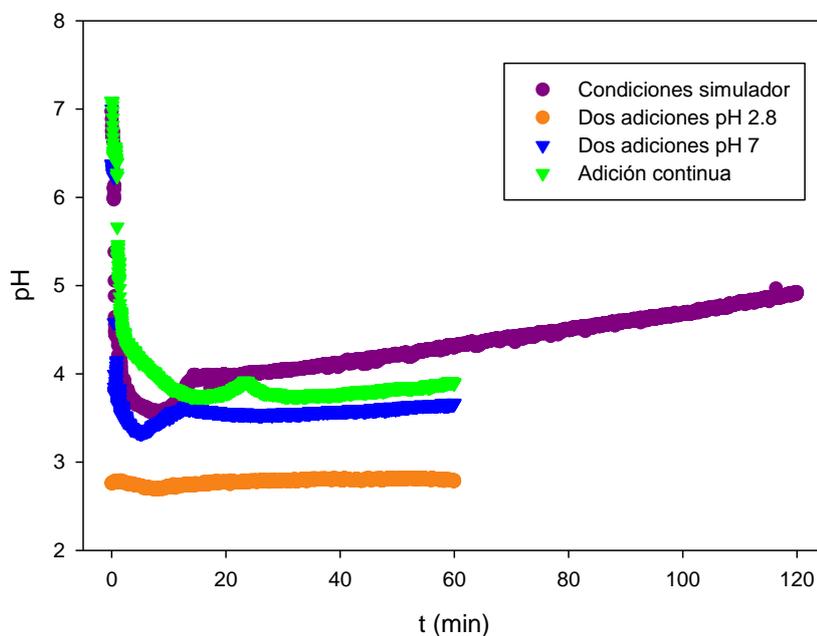


Figura 6. Variación de pH en los experimentos con sulfato de hierro.

b. Experimentos con d-gluconato de hierro (II)

En el experimento realizado utilizando las condiciones del simulador, la concentración final de TOC alcanzada es de $39 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (figura 7), lo cual se corresponde con una mineralización final del 74%, que es un valor ligeramente menor que el obtenido en simulador (tabla 2). El comportamiento del DO difiere del obtenido para el sulfato de hierro, debido posiblemente a que se está produciendo la propia oxidación del complejo. Esto quedaría reflejado con el primer máximo de la curva de DO, mientras que el segundo pico representaría la oxidación del acetaminofén. Con respecto al hierro, éste precipita prácticamente al comienzo del experimento, pero quedando en disolución la suficiente cantidad como para mineralizar al

complejo y contaminante modelo, pero insuficiente para alcanzar los valores de mineralización obtenidos con sulfato de hierro. Esto en parte se debe a que los radicales hidroxilo disponibles no sólo pueden atacar al paracetamol, sino también al d-gluconato de hierro, disminuyendo la probabilidad de choque radical-contaminante y, por tanto, disminuyendo la eficiencia del proceso.

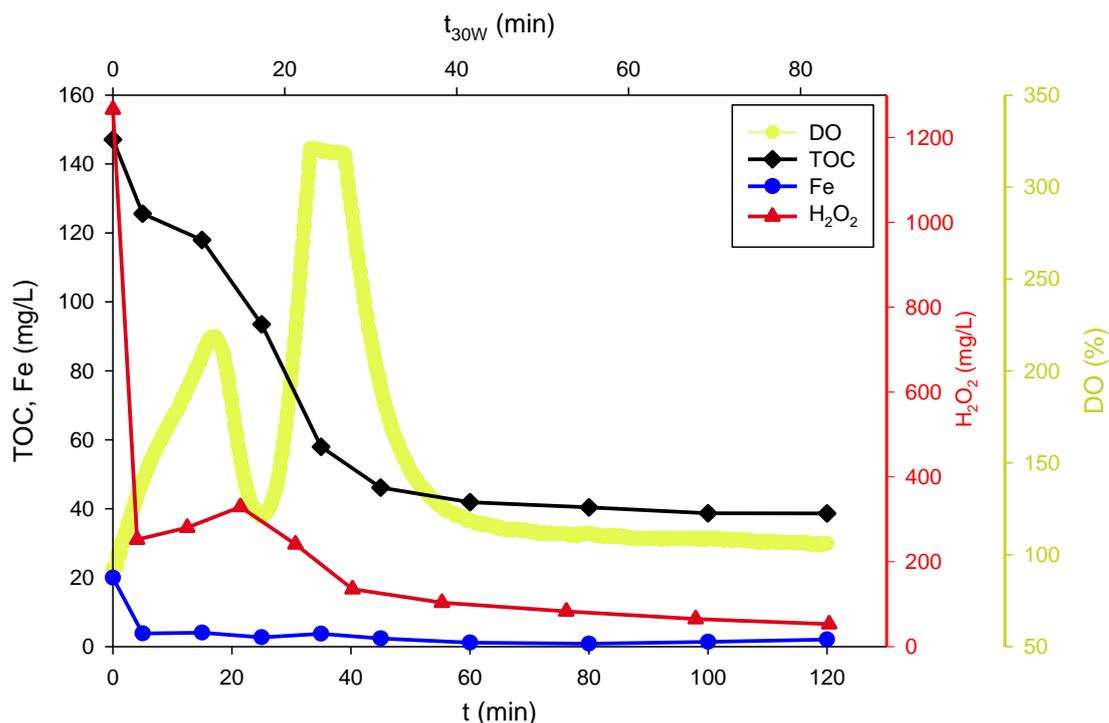


Figura 7. Degradación del acetaminofén ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC) mediante foto-Fenton con d-gluconato de hierro partiendo de pH 7 ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, $1270 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$).

Para el experimento con dos adiciones se volvió a aplicar la relación $[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mM})/[\text{TOC}](\text{mM}) = 1.65$, por lo que se realizó una adición inicial de peróxido de hidrógeno de 450 mg/L y una segunda adición de 225 mg/L . Esta última ocurrió a los 65 min (figura 8), cuando la concentración de este reactivo era baja, lo cual estaba también indicado por la curva del DO. La curva de peróxido de hidrógeno muestra un valor de concentración muy bajo a los 5 min de experimento, pudiendo parecer que se produjo un consumo muy

rápido de reactivo. No obstante, las medidas sucesivas obtenidas hacen pensar que la muestra tomada no fue suficientemente homogénea debido a que el tiempo de mezcla de la planta es también 5 min. Con respecto a la mineralización alcanzada, este valor es menor en este caso que el obtenido en el caso anterior y la curva de DO, que difiere tanto de las anteriores, hace pensar que probablemente el compuesto que se está oxidando mayoritariamente sea el propio d-gluconato de hierro. Otros aspectos a tener en cuenta para la interpretación de estos resultados es que la relación de peróxido utilizada con respecto al TOC inicial se ha considerado de 1.65, pero ésta es una relación que se ha visto óptima para el estado de oxidación del paracetamol, pero que quizás no sea la relación más adecuada cuando se utiliza este complejo, que es también orgánico y tiene un estado de oxidación diferente.

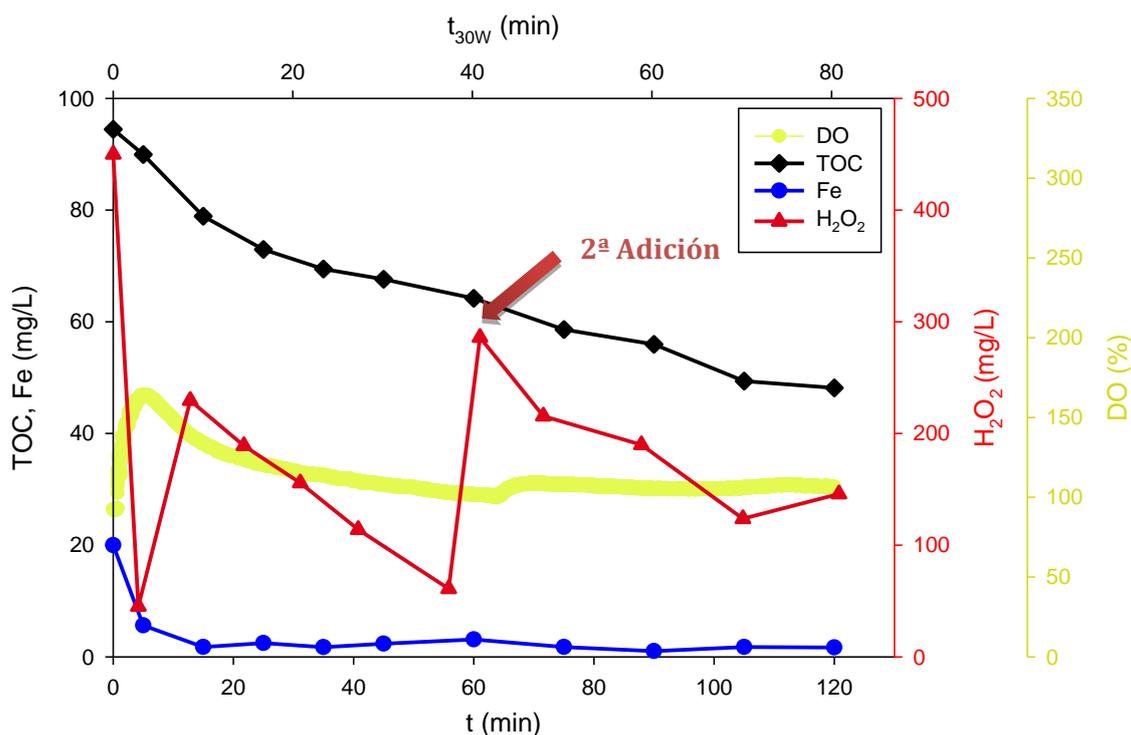


Figura 8. Degradación del acetaminofén ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC) mediante foto-Fenton con d-gluconato de hierro partiendo de pH 7 ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$) y dos adiciones de peróxido de hidrógeno ($450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al comienzo y $225 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a los 65 min de H_2O_2).

Cuando se realizó el experimento en continuo se observó un comportamiento diferente del visto anteriormente. En este caso, no se produjo apenas variación en la concentración de TOC (figura 9), lo cual queda reflejado en el comportamiento del DO y no se produce apenas consumo de H₂O₂. Esto hace pensar que, al igual que en el caso de adición continua con sulfato de hierro (figura 5), la adición inicial necesaria de peróxido de hidrógeno no sea la suficiente.

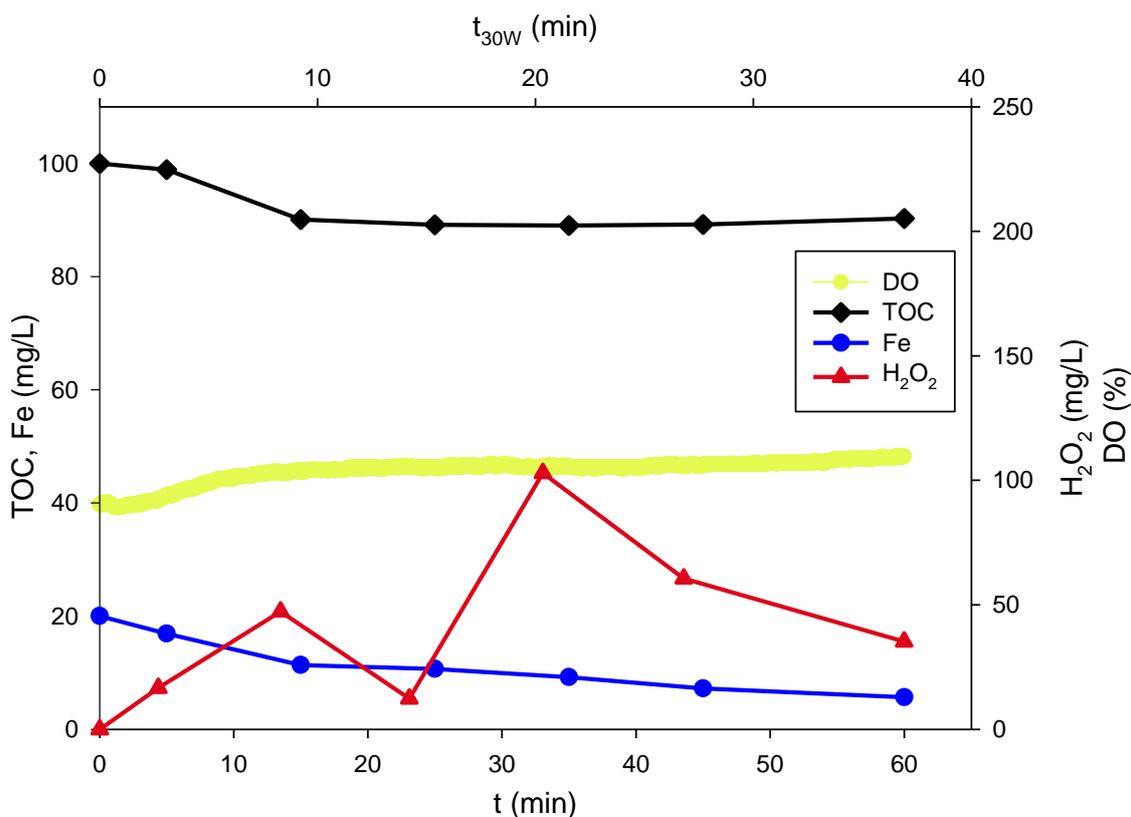


Figura 9. Degradación del acetaminofén ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TOC) mediante foto-Fenton con d-gluconato de hierro partiendo de pH 7 ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$) y adición continua de H₂O₂ durante 35 min ($310 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H₂O₂ totales).

Con respecto al comportamiento del pH, sólo en el caso del experimento utilizando las condiciones de laboratorio baja su valor por debajo de 5. Esto puede deberse a que en este caso, se esté dando también la oxidación del propio complejo, liberando al hierro y produciéndose su hidrólisis y, por tanto, disminuyendo el pH.

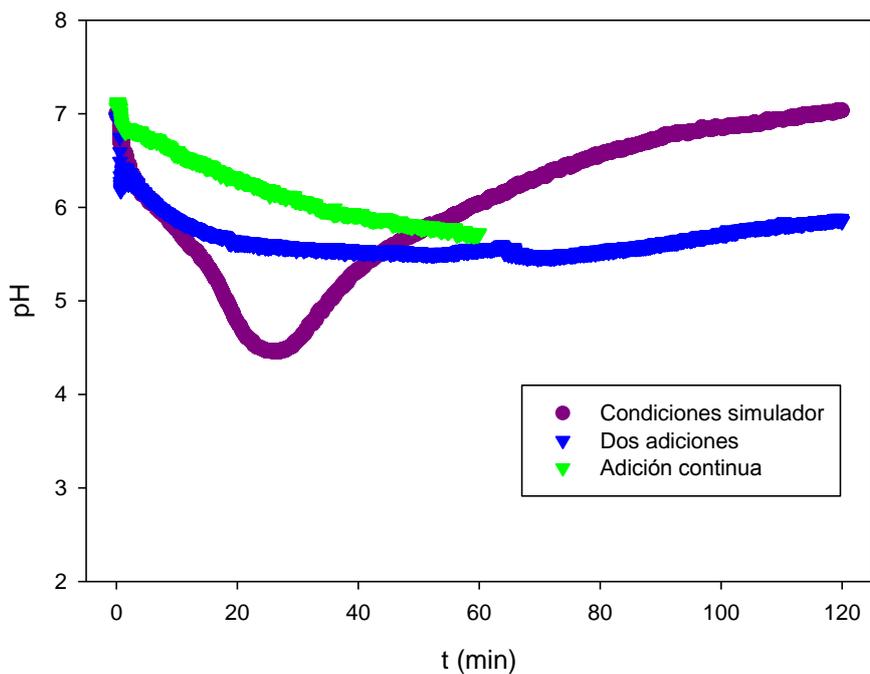
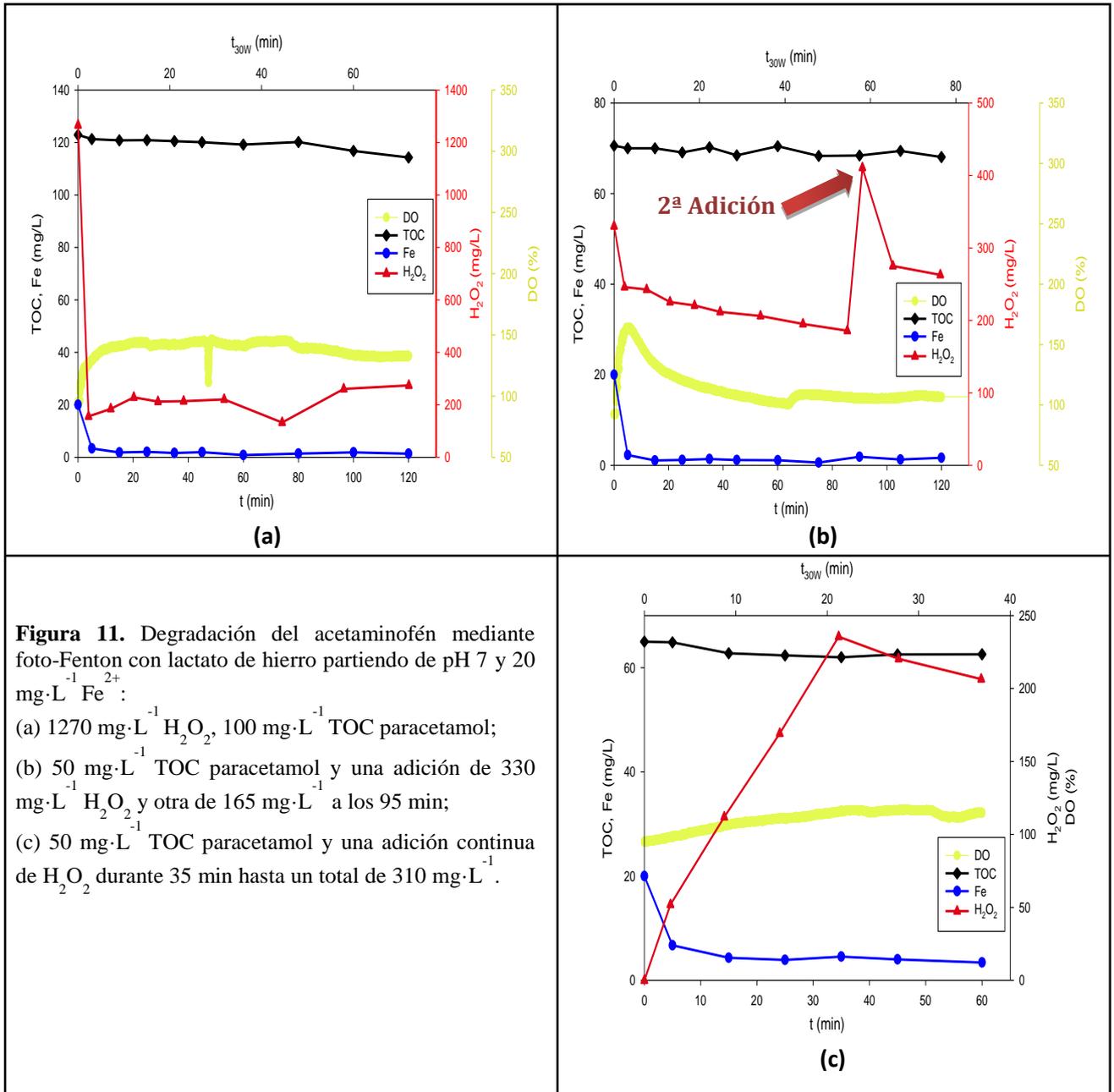


Figura 10. Variación de pH en los experimentos con d-gluconato de hierro.

c. Experimentos con lactato de hierro (II)

En los experimentos realizados en planta piloto con lactato de hierro, los resultados no se corresponden con los vistos en el laboratorio en ninguno de los casos estudiados: una sola adición (figura 11a, tabla 3), dos adiciones (figura 11b) o adición continua (figura 11c). Esto se debe posiblemente a que la temperatura de trabajo en la planta piloto es mayor que en el simulador solar y esto puede afectar a la estabilidad del complejo, de manera que el hierro no está disponible en la reacción.



El valor de pH en el caso de este compuesto (figura no mostrada) no baja por debajo de 6, coincidiendo con los resultados obtenidos e indicando que no se están generando intermedios de oxidación del paracetamol.

4. Conclusiones

En los experimentos realizados en planta piloto con sulfato de hierro se obtuvieron resultados análogos a los obtenidos en el laboratorio, tanto a pH 2.8 como a pH 7. El proceso foto-Fenton a pH ácido ha sido muy estudiado y los resultados obtenidos para los experimentos a pH 2.8 en este estudio se corresponden con los obtenidos en otros trabajos. No obstante, la similitud de estos resultados con los obtenidos a pH neutro libre es más novedosa. Se obtiene una mineralización similar a los experimentos a pH 2.8 a pesar de la precipitación inicial del hierro. Sin embargo, la concentración en disolución es suficiente para alcanzar una alta mineralización. El hecho de que se mantenga en disolución hace pensar que puedan formarse de acuo-complejos estables del hierro que permitan llevar a cabo la reacción, pero indetectables por el método de análisis utilizado. De ser así, esto estaría en línea con el razonamiento de los autores que piensan que a pH neutro el mecanismo del proceso foto-Fenton es distinto. Por otro lado, cuando se trabajó con dos adiciones de peróxido en menos de 30 min prácticamente se alcanzó la mineralización final. La forma de adición de peróxido de hidrógeno parece no alterar la mineralización final cuando se trabaja a pH libre, a pesar de que se produce una ralentización del proceso al adicionar en continuo el reactivo. Esto tiene sentido si se piensa que en este caso no todo el reactivo está disponible en la primera parte del proceso, que es cuando la velocidad de reacción es mayor en el resto de casos.

Con respecto a los experimentos con d-gluconato de hierro, el cambio de escala no afecta significativamente a los resultados obtenidos en planta piloto cuando las condiciones de operación con las mismas que en el laboratorio. No obstante, cuando se modifican las condiciones de operación, el proceso sí que se ve afectado. Si el aporte de peróxido se realiza mediante dos adiciones la mineralización alcanzada disminuye, produciéndose probablemente sólo la auto-degradación del complejo de hierro. En parte esto puede deberse a que la relación de peróxido utilizado con respecto al TOC inicial utilizada sea la mejor opción para el sistema

sal-paracetamol, pero que no sea la óptima para el sistema complejo-paracetamol, ya que el estado de oxidación medio del complejo no es igual que el del paracetamol, aunque su estructura sí sea similar.

Por otro lado, el comportamiento del complejo lactato de hierro difirió mucho en planta piloto con respecto a lo observado con simulador solar. El hecho de no haber trabajado en las mismas condiciones de temperatura en ambos casos ha podido causar estas diferencias de reciprocidad en planta piloto, afectando a la estabilidad del propio complejo.

En todos los casos, el comportamiento del pH ha sido una corroboración de lo que sucedía durante los experimentos en la planta, ya que durante la oxidación del paracetamol se producen intermedios cada vez más ácidos que provocan una disminución del pH.

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos, se puede afirmar que el proceso foto-Fenton a pH libre con sulfato de hierro puede producir mineralizaciones tan altas como el proceso clásico en un tiempo menor de 30 min. De hecho, la mineralización de al menos el 40% de acetaminofén ya es suficiente para que esa asimilado por el medio receptor.

5. Bibliografía

- [1] N. Klammerth, L. Rizzo, S. Malato, M. I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba; *Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents*; Water Research 44 (2010) 545-554.
- [2] K. E. Murray, S. M. Thomas, A. A. Bodour; *Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment*; Environmental Pollution 158 (2010) 3462-3471.
- [3] S. D. Richardson; *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues*; Anal. Chem. 81 (2009) 4645-4677.
- [4] D. Nematollahi, H. Shayani-Jam, M. Alimoradi, S. Niroomand; *Electrochemical oxidation of acetaminophen in aqueous solution: Kinetic evaluation of hydrolysis, hydroxylation and dimerization processes*; Electrochimica Acta 54 (2009) 7407-7415.
- [5] S. Vilhunen, M. Sillanpää; *Recent Developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review*; Environmental Science Biotechnology 9 (2010) 323-330.
- [6] J. Herney-Ramirez, M. A. Vicente, L. M. Madeira; *Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review*; Applied Catalysis B: Environmental 98 (2010) 10-26.
- [7] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak; *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*; Catalysis Today 147 (2009) 1-59.

- [8] L. Santos-Juanes, J.L. García Sánchez, J.L. Casas López, I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez Pérez; *Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process*; Applied Catalysis B: Environmental 104 (2011) 316–323.
- [9] V. Kavitha, K. Palanivelu; *The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton process for the degradation of phenol*; Chemosphere 55 (2004) 1235-1243.
- [10] B.C. Faust, J. Hoigne; *Photochemical behaviour of 2,6-dimethylbenzoquinone in the absence and in the presence of iron(III)*; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 24 (1990) 79-89.
- [11] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay; *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry*; Environmental Science and Technology 36 (2006) 1-84.
- [12] M. L. Kremer; *Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate*; Physical Chemistry Chemical Physics 1 (1999) 3595-3605.
- [13] C. K. Christopher, S. E. Mylon, T. D. Waite; *pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent*; Environmental Science and Technology 42 (2008) 8522-8527.
- [14] D. Hermosilla, M. Cortijo, C.P. Huang; *The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes*; Chemical Engineering Journal 155 (2009) 637-646.
- [15] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez; *Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton*; Water research 44 (2010) 589-595.

- [16] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos; *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Review article*; *Environment International* 35 (2008) 402-417.
- [17] O. González, C. Sans, S. Esplugas; *Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates*; *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 459-464.
- [18] M. Nan Chong, B. Jin, C. Chow, C. Saint; *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*; *Water Research* 44 (2010) 2997-3027.
- [19] G. M. S. Elshafei, O. I. H. Dimitry, A. M. Badawi, Gh. Eshaq; *Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe^{2+} -glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst*; *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 242-247.
- [20] Y. Sun, J. J. Pignatello; *Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH*; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40 (1992) 322-327.
- [21] A. Georgi, A. Schierz, U. Trommler, C.P. Horwitz, T. J. Collins, F. D. Kopinke; *Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range*; *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 26-36.
- [22] C. Lee, D. L. Sedlak; *A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)-phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values*; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 311 (2009) 1-6.
- [23] A. Sorokin, J. L. Séris and B. Meunier; *Efficient oxidative dechlorination and aromatic ring cleavage of chlorinated phenols catalyzed by iron sulfophthalocyanine*; *Science* 268 (1995) 1163-1166.

- [24] E. Lipczynska-Kochany, J. Kochany; *Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH*; Chemosphere 73 (2008) 745-750.
- [25] Y. Lee, W. Lee; *Degradation of trichloroethylene by Fe(II) chelated with cross-linked chitosan in a modified Fenton reaction*; Journal of Hazardous Materials 178 (2010) 187-193.
- [26] T. Zhoua, Y. Lib, F. Wongb, X. Lu; *Enhanced degradation of 2,4-dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance*; Ultrasonics Sonochemistry 15 (2008) 5 782-790.
- [27] R.F.P Nogueira, M. C Oliveira y W.C Paterlini; *Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate*; Talanta 66 (2005) 86-91.
- [28] S. Malato Rodríguez, J. Blanco Gálvez, M. I. Maldonado Rubio, P. Fernández Ibáñez, D. Alarcón Padilla, M. Collares Pereira, J. Farinha Mendes y J. Correrira de Oliveira; *Engineering of solar photocatalytic collectors*; Solar Energy 77 (2004) 513-524.
- [29] I. A. Katsoyiannis, T. Ruettimann y S. J. Hug; *pH dependence of Fenton reagent generation and As(III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water*; Environmental Science and Technology 42 (2008) 7424-7430.
- [30] A. W. Vermilyea y B. M. Voelker; *Photo-Fenton reaction at near neutral pH*; Environmental Science and Technology 43 (2009) 6927-6933.