

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Síntesis y caracterización de catalizadores basados en nanoesferas de carbono para la eliminación de contaminantes emergentes por oxidación húmeda catalítica

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Estrella Serra Pérez

DIRECTORES

Gabriel Ovejero Escudero

Juan García Rodríguez

© Estrella Serra Pérez, 2021

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y DE MATERIALES



TESIS DOCTORAL

Síntesis y caracterización de catalizadores basados en nanoesferas de carbono para la eliminación de contaminantes emergentes por oxidación húmeda catalítica

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Estrella Serra Pérez

DIRECTORES

Gabriel Ovejero Escudero

Juan García Rodríguez

Madrid, 2021



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID

Dr. D. GABRIEL OVEJERO ESCUDERO Y Dr. D. JUAN GARCÍA RODRÍGUEZ, CATEDRÁTICO PROFESOR EMÉRITO Y CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y DE MATERIALES DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada “*SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN NANOESFERAS DE CARBONO PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA*” constituye la Tesis Doctoral en la modalidad por artículos presentada por **D^a. Estrella Serra Pérez** como requisito para optar al grado de **Doctora en Ingeniería Química con Mención Internacional** y ha sido realizada en las instalaciones del Departamento de Ingeniería Química y de Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra tutela.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Madrid, a 23 de marzo de 2021.

Fdo.: Gabriel Ovejero Escudero



Fdo.: Juan García Rodríguez



AGRADECIMIENTOS

La Tesis Doctoral ha supuesto para mí un cambio, no solo a nivel profesional, sino de enriquecimiento personal, en el que he aprendido muchísimas cosas. Yo era de las personas que cuando les preguntaban al inicio del Máster si iban a hacer un Doctorado contestaba que no y aquí me ves, con una tesis escrita de más de 300 páginas 6 años después.

El periodo de la tesis ha sido un periodo muy bonito y amargo, casi a partes iguales. Este periodo ha tenido muchos éxitos, pero también muchas batallas perdidas cuando los experimentos no salían, las instalaciones se rompían o las cosas no iban bien. Sin embargo, aunque el número de éxitos siempre fue menor que el número de derrotas, todos los éxitos compensaban con creces siempre el trabajo y esfuerzo realizado. No voy a negar que he sacrificado muchos fines de semana leyendo artículos y diseñando archivos de Excel enormes y de Origin, aunque siempre con la idea en la mente de que sacrificar un fin de semana no suponía un gran esfuerzo si a la larga un buen trabajo hoy me iba a ahorrar trabajo mañana. Tampoco voy a negar que, este periodo de 4 años y medio ha sido el mejor de mi vida hasta el momento y no solo por los resultados obtenidos, sino en gran medida por las personas que me han rodeado y han estado conmigo durante todo este tiempo. Por eso, siento la necesidad de mencionar y agradecer a todas las personas que me han apoyado durante estos 4 años y medio.

Quería agradecer, en primer lugar, a mis Directores de Tesis: al Profesor Emérito Gabriel y al Profesor Catedrático Juan por permitirme formar parte del Grupo de Catálisis y Procesos de Separación mediante la solicitud de la beca FPU, que me fue concedida mientras yo vivía Londres en 2016. Creo que un doctorando puede lograr muchísimos mejores resultados si sus tutores son excelentes y tengo la suerte de que los míos así lo han sido. A Juan, en especial, quiero agradecer: su disponibilidad infinita para contestar todos mis correos, da igual que fuera un correo en domingo en la noche o un sábado en vacaciones; así como su apoyo incondicional ante todas las adversidades profesionales y personales que supone la realización de una tesis; también, la oportunidad para ir a numerosos congresos tanto nacionales como internacionales; y por confiar en mis posibilidades, aun cuando ni yo confiaba. Creo que los tutores son los que mejor entienden los problemas de los doctorandos porque ellos también pasaron por esa etapa.

Del resto de profesores, querría hacer también especial mención a varias personas: Silvia, Ismael y José Antonio. A Silvia me gustaría agradecer, entre otras cosas, que me enseñara las diferentes técnicas y equipos que ella sabía, así como la síntesis inicial de las nanoesferas de carbono a baja escala. De Ismael me gustaría agradecer el hecho de que me haya ayudado a arreglar muchos de los equipos que he necesitado para toda mi tesis y que se averiaban sin razón aparente, así como el hecho de reflexionar realmente sobre los temas de investigación y pensar más allá siempre para todo, no solo hacer lo que alguien diga o haya hecho previamente. José Antonio, agradezco tu ayuda para contrastar los resultados de los ajustes cinéticos.

Asimismo, querría agradecer a Marcos su ayuda con determinados papeleos y material de laboratorio, así como con algunas técnicas de análisis. No me olvido de Ángeles, aunque ya no esté en nuestro departamento trabajando, y de su incuestionable trabajo en el laboratorio de análisis analizando numerosas muestras por FTIR, TG y TOC, entre otras. También querría agradecer a Miguel Ángel su labor como técnico que nos ha arreglado y solucionado muchos

problemas con los equipos. Quiero recordar a Paco, nuestro técnico del Microactivity por excelencia, por sus más de 10 visitas realizadas a la UCM para solucionar los problemas del reactor y que me enseñó a manejar el equipo. En esta lista de técnicos no podían faltar Quique, el técnico de las tardes, que me montó algunas de las instalaciones al inicio de mi doctorado y Elisa, su relevo de jubilación. Ambos me ayudaron a recoger muestras del reactor continuo. Así como técnicos del CAI por ayudarme con técnicas que me parecían imposible de aprender: Estefanía (LC-MS), Julián (DRX), César (XPS), Margarita (EPR), entre otros.

También quería agradecer a esas personas que ya jubiladas venían a las comidas del departamento y le ponían la guinda al pastel: los profesores Catedráticos José Luis y Lola y los técnicos César y Manolo. Se notaba cuando no venían a una comida. También quiero recordar la presencia de la Profesora Catedrática María Ángeles y sus comentarios sobre publicar los resultados cuando aún no llevaba ni un artículo y me costaba mucho ponerme a escribir.

Especial mención requieren también mis alumnos de TFM y TFG: Victoria, mi primera alumna y a la que más cariño cogí, junto con Iván y Ben quienes me ayudaron a obtener algunos resultados de mi tesis, así como Paqui, la limpiadora de nuestro laboratorio.

También, quería hacer un especial agradecimiento a mis compañeras de laboratorio, Ana Belén y Sharol que, aunque ya no están en el laboratorio, aún mantengo un contacto estrecho con ellas y sin las que el laboratorio no hubiera sido ni de lejos como ha sido. Éramos el equipo ideal. Os agradezco mucho todas las risas y alianzas, de verdad. También como compañera de laboratorio y en el grupo junto con Victoria, quería mencionar a Patricia. Del resto de compañeros de laboratorio quería mencionar a Gonzalo, Aitor, Rubén, Arkaitz, Diego, Ysabel, Cañas y Dora, y a esas nuevas incorporaciones. Todos le dan vida al laboratorio y a las comidas también. También quería no olvidarme de esos compañeros que ya terminaron: Pablo, Alicia, Álvaro, Daniel y Carlos.

Del laboratorio de Lyon, quería agradecer a las Profesoras Catedráticas Corinne y Anne, así como al técnico Ludovic y a mis compañeros de despacho: Álvaro, el español que más cosas me enseñó de la vida en Lyon y la ciudad y quien me presentó al grupo de españoles en Lyon; Riikka, mi compañera finlandesa; y Bomin, mi compañero chino.

Externamente a los lugares de trabajo, quería hacer especial mención a mis amigas de siempre: Bea, Tamara y Lucía por acompañarme en este tiempo, junto con Sonia y Lina. Son el tipo de amistades que todo el mundo desearía tener. No menos importante, a todos mis amigos de Lyon les estoy muy agradecida por hacerme sentir que Lyon era mi segunda casa durante mi estancia y las veces que he ido después: Martina, Carlos, Jorge, Javier, Guillo, Camilo, Fab, Aikel, Rodely, Renato y, del grupo de españoles, a Emilio. Y a todos esos nuevos amigos que he hecho en el último periodo de mi doctorado, así como a todos los amigos que he conocido durante mis viajes.

Y, por último, y creo que los más importantes, mi familia, sobre todo los que han estado conmigo 24/7, aguantando mis alegrías, penas, enfados y frustraciones: mi padre Juan, quien como Doctor me ha dado los mejores consejos que alguien como yo podía recibir y me picaba siempre para que mejorara lo inmejorable; mi madre Estrella, la incondicional, y mi hermano Juan, quien armonizaba tocando su piano de pared las horas de trabajo que he realizado en casa con el ordenador para preparar toda su carrera en el Real Conservatorio Superior de Música de Madrid.

Finalmente nos preguntamos si vale la pena tanto esfuerzo.

Sí, vale la pena.

Paulo Coelho

(Sí vale la pena porque el grado de satisfacción cuando se consigue algo supera con creces todos los malos momentos vividos y frustraciones del camino.)

*No fracasé,
solo descubrí 999 maneras de cómo no hacer una bombilla.*

Thomas Alva Edison

(Yo durante todo el primer año que no salía la síntesis, pero no me rendía y seguía intentándolo.)

*La science nous apprend aussi la fragilité du savoir. . . La recherche,
elle, se vit au temps présent, avec ses erreurs, ses difficultés,
son manque de crédits, de reconnaissance.
Nous, nous sommes trompés, mais à partir de nos erreurs, d'autres choses
sont réalisées.*

Science et Avenir.

Jean Didier Vincent

La ciencia nos enseña también la fragilidad del conocimiento.... La investigación, se vive en tiempo presente, con sus errores, sus dificultades, su falta de crédito y de reconocimiento. Nos podemos equivocar, pero a partir de nuestros errores, otras cosas nuevas se realizan.

Hecho vale más que perfecto.

Mark Zuckerberg

(Juan cada vez que le decía que me costaba mucho ponerme a escribir artículos y no hacerlo perfecto.)

*El fracaso es una gran oportunidad para empezar otra vez
con más inteligencia.*

Henry Ford

(Resumen de la experiencia de toda mi tesis)

Yo entrenaba 4 años para correr solo 9 segundos.

Hay personas que, por no ver resultados en 2 meses, se rinden y lo dejan.

A veces el fracaso se lo busca uno mismo.

Usain Bolt

(El sacrificio constante que requiere la realización de una tesis no ofrece resultados inmediatos, es labor del doctorando no perder de vista sus objetivos ni desanimarse.)

*La vida de un gran científico en el laboratorio no es idílica, como se suele
creer, sino que acostumbra a ser una lucha obstinada contra las cosas,
contra el entorno y, ante todo, contra sí mismo.*

Marie Curie

*A mis padres,
a mi hermano y
a mi abuela Estrella.*



ÍNDICE

Índice de figuras	xvii
Índice de tablas.....	xxv
Notación	xxix
Summary	xxxvii
Resumen.....	xli
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL AGUA EN EL MUNDO: UN RECURSO CADA VEZ MÁS ESCASO.....	3
1.1.1. DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN LA TIERRA	3
1.1.2. ESTRÉS HÍDRICO, POBLACIÓN, PROYECCIONES A 2040 Y AGENDA 2030	5
1.1.3. GENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES Y LEY DE LAS 5R	7
1.2. LEGISLACIÓN APLICADA A LAS AGUAS.....	9
1.2.1. LEGISLACIÓN ANTES DE LA INCORPORACIÓN A ESPAÑA EN LA UNIÓN EUROPEA	9
1.2.2. LEGISLACIÓN DESPUÉS DE LA INCORPORACIÓN DE ESPAÑA A LA UNIÓN EUROPEA	10
1.2.3. DIRECTIVA 2000/60/CE – DIRECTIVA MARCO DEL AGUA.....	11
1.3. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	12
1.3.1. BISFENOL A: DISRUPTOR ENDOCRINO	15
1.3.2. COMPUESTOS FARMACÉUTICOS	20
1.3.2.1. Ciprofloxacina.....	21
1.3.2.2. Naproxeno	26

1.4.	TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	28
1.4.1.	CLASIFICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES	29
1.4.2.	TRATAMIENTOS CONVENCIONALES DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES..	29
1.4.3.	TRATAMIENTOS AVANZADOS DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.....	31
1.5.	OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DESDE SU ORIGEN.....	38
1.5.1.	MECANISMO DE REACCIÓN	39
1.5.2.	CATALIZADORES	43
1.5.2.1.	Catalizadores homogéneos.....	44
1.5.2.2.	Catalizadores heterogéneos	45
1.5.3.	PROCESOS COMERCIALES DE OXIDACIÓN HÚMEDA NO CATALÍTICA	48
1.5.3.1.	Proceso ZIMPRO	48
1.5.3.2.	Proceso Wetox	49
1.5.3.3.	Proceso VerTech	49
1.5.3.4.	Proceso Kenox	50
1.5.3.5.	Proceso Oxyjet	51
1.5.4.	PROCESOS COMERCIALES DE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA.....	51
1.5.4.1.	Procesos comerciales catalíticos homogéneos	51
1.5.4.2.	Procesos comerciales catalíticos heterogéneos	54
1.6.	NANOESFERAS DE CARBONO	55
1.6.1.	CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES.....	55
1.6.2.	MÉTODOS DE SÍNTESIS Y APLICACIONES	56
1.6.2.1.	Nanoesferas de carbono mediante la carbonización hidrotérmica de azúcares	56
1.6.2.2.	Nanoesferas de carbono a partir de la reacción Friedel-Craft con la inducción de precursores poliaromáticos	58
1.6.2.3.	Nanoesferas de carbono a través del método modificado de Stöber	59
1.6.2.4.	Nanoesferas de carbono por autoensamblaje	61
1.7.	ELECCIÓN DEL TIPO DE REACTOR.....	63
1.8.	OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA EN DISCONTINUO	64
1.8.1.	REACTOR DISCONTINUO DE TANQUE AGITADO.....	64

1.8.2.	APLICACIONES	65
1.8.3.	VENTAJAS Y DESVENTAJAS	65
1.8.4.	ECUACIONES PARA EL DISEÑO DE UN REACTOR DISCONTINUO	66
1.8.4.1.	Sistemas discontinuos de tanque agitado sin catalizador.....	66
1.8.4.2.	Sistemas discontinuos de tanque agitado con catalizador.....	67
1.9.	OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA EN CONTINUO ...	68
1.9.1.	REACTOR TRIFÁSICO - TRICKLE BED	68
1.9.2.	APLICACIONES	69
1.9.3.	VENTAJAS Y DESVENTAJAS	69
1.9.4.	TIPOS DE FLUJO	71
1.9.5.	TIPOS DE RÉGIMEN DE FLUJO.....	73
1.9.5.1.	Régimen de flujo de goteo, régimen de baja interacción o régimen <i>trickle</i>	74
1.9.5.2.	Régimen de flujo de pulsos, régimen de alta interacción u ondulación	74
1.9.5.3.	Régimen de flujo de pulverización o <i>spray</i>	75
1.9.5.4.	Régimen de flujo de burbujeo	75
1.9.6.	ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CLAVES HIDRODINÁMICOS Y NO HIDRODINÁMICOS PARA EL DISEÑO DE UN TRICKLE BED	76
1.9.7.	ECUACIONES PARA EL DISEÑO DE UN REACTOR TRICKLE BED	78
1.9.8.	DEFINICIÓN DE OTROS CONCEPTOS CLAVE.....	79
1.10.	CRÍTICA SOBRE LA INNOVACIÓN DEL TEMA DE INVESTIGACIÓN.....	80
1.11.	OBJETIVO DE LA PRESENTE TESIS	81
1.12.	BIBLIOGRAFÍA	82
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	107
2.1.	PRODUCTOS EMPLEADOS	109
2.2.	SÍNTESIS DE NANOESFERAS DE CARBONO	111
2.2.1.	INSTALACIÓN DE LA SÍNTESIS DE LAS NANOESFERAS DE CARBONO.....	111

2.2.2.	PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE LAS NANOESFERAS DE CARBONO	113
2.3.	SÍNTESIS DE CATALIZADORES A PARTIR DE NANOESFERAS DE CARBONO.....	115
2.3.1.	FUNCIONALIZACIÓN	116
2.3.2.	IMPREGNACIÓN POR HUMEDAD INCIPIENTE	117
2.3.3.	REDUCCIÓN/ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR	118
2.4.	CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE Y CATALIZADOR.....	119
2.4.1.	FISISORCIÓN DE N ₂ : ADSORCIÓN – DESORCIÓN	120
2.4.2.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	121
2.4.3.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN.....	122
2.4.4.	TERMOTERMIA	123
2.4.5.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	123
2.4.6.	DETERMINACIÓN DEL PUNTO ISOELÉCTRICO	124
2.4.7.	ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRICA DE RAYOS X.....	124
2.4.8.	MICROANÁLISIS ELEMENTAL	125
2.4.9.	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	125
2.5.	CARACTERIZACIÓN DE MATRICES ACUOSAS REALES.....	126
2.5.1.	CONDUCTIVIDAD Y PH.....	127
2.5.2.	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO	127
2.5.3.	CARBONO TOTAL Y NITRÓGENO TOTAL.....	127
2.5.4.	AROMATICIDAD	128
2.5.5.	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN.....	128
2.5.6.	COMPUESTOS FENÓLICOS	129
2.5.7.	AMONIO Y NITRATOS	129
2.6.	EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA EN DISCONTINUO.....	129
2.6.1.	INSTALACIÓN	129
2.6.2.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	131

2.7.	EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA EN CONTINUO	134
2.7.1.	INSTALACIÓN	134
2.7.1.1.	Marcas, modelos y materiales	134
2.7.1.2.	Descripción del funcionamiento de la instalación	135
2.7.2.	PROCEDIMIENTO	138
2.8.	ANÁLISIS DE MUESTRAS	140
2.8.1.	CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA.....	141
2.8.2.	ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	142
2.8.3.	ESPECTROFOTÓMETRO DE EMISIÓN ÓPTICO CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO	142
2.8.4.	ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE....	142
2.8.5.	ECOTOXICIDAD	143
2.8.6.	CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	144
2.8.7.	CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	144
2.8.8.	RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	145
2.8.9.	AROMATICIDAD	145
2.9.	BIBLIOGRAFÍA	145
3.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	151
3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESFERAS DE CARBONO Y LOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE	154
3.1.1.	CARACTERIZACIÓN TEXTURAL	154
3.1.2.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	157
3.1.3.	CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	159
3.2.	CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR NANOESFERAS DE CARBONO-METAL Y NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE-RU.....	163

3.2.1. FISISORCIÓN DE N ₂	164
3.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	166
3.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN.....	167
3.2.4. TERMOGRAVIMETRÍA.....	168
3.2.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	169
3.2.6. DETERMINACIÓN DEL PUNTO ISOELÉCTRICO	169
3.2.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X.....	170
3.2.8. ANÁLISIS ELEMENTAL.....	172
3.2.9. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	172
3.3. DEGRADACIÓN EN DISCONTINUO DE BISFENOL A ..	172
3.3.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN.....	173
3.3.2. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Y REUTILIZACIÓN.....	177
3.3.3. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE BISFENOL A.....	181
3.4. DEGRADACIÓN EN DISCONTINUO DE CIPROFLOXACINA.....	182
3.4.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN.....	184
3.4.2. EFECTO DEL PORCENTAJE METÁLICO DE RU EN LA DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINA	187
3.4.3. REÚSO Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR CNS-RU(2%).....	188
3.4.4. DETERMINACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS	190
3.4.4.1. Modelo potencial respecto a la concentración de ciprofloxacina ..	190
3.4.4.2. Modelo potencial complejo.....	192
3.4.5. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINA	193
3.5. DEGRADACIÓN EN DISCONTINUO DE NAPROXENO	196
3.5.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN.....	196
3.5.2. EFECTO DE LA CARGA DE RU EN EL CATALIZADOR CNS-RU PARA LA DEGRADACIÓN DE NAPROXENO	202
3.5.3. REÚSO Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR CNS-RU(2%).....	203
3.5.4. DETERMINACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS	204
3.5.4.1. Modelo potencial respecto a la concentración de naproxeno.....	205
3.5.4.2. Modelo potencial complejo.....	206

3.5.5.	MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE NAPROXENO	207
3.5.6.	DEGRADACIÓN DE NAPROXENO CON EL CATALIZADOR CNS-Pt(2%).....	209
3.5.7.	DEGRADACIÓN DE NAPROXENO EN UNA MATRIZ ACUOSA RESIDUAL HOSPITALARIA	210
3.6.	DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS RESIDUALES REALES CON DIFERENTES CATALIZADORES.....	212
3.6.1.	DEGRADACIÓN DE BISFENOL A, CIPROFLOXACINA Y NAPROXENO EN AGUA ULTRAPURA CON OTROS CATALIZADORES.....	213
3.6.2.	DEGRADACIÓN CON EL CATALIZADOR DE RU SOPORTADO SOBRE NANOESFERAS DE CARBONO (CNS-RU) PARA TODOS LOS COMPONENTES Y MATRICES ACUOSAS REALES	216
3.6.3.	DEGRADACIÓN DE BISFENOL A, CIPROFLOXACINA Y NAPROXENO EN LA MATRIZ ACUOSA HOSPWW CON EL CATALIZADOR CNS-Pt(2%).....	219
3.6.4.	DEGRADACIÓN DE NAPROXENO EN LAS 3 MATRICES ACUOSAS REALES CON DIFERENTES CATALIZADORES	221
3.6.5.	DEGRADACIÓN DE SOLUCIONES DE BISFENOL A Y NAPROXENO EN AGUA ULTRAPURA (REACCIONES DE REÚSO DEL CATALIZADOR).....	224
3.7.	DEGRADACIÓN DE BISFENOL A EN RÉGIMEN CONTINUO.....	228
3.7.1.	OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN.....	228
3.7.2.	TIPO DE RÉGIMEN DE FLUJO PARA LA OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES	230
3.7.3.	ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR.....	231
3.7.4.	ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN	232
3.7.5.	DEGRADACIÓN DE BISFENOL A EN UNA MATRIZ REAL	233
3.8.	BIBLIOGRAFÍA	234
4.	CONCLUSIONES	241
	CONCLUSIONS	249
5.	TRABAJO A FUTURO.....	255

6. PUBLICACIONES.....	259
PUBLICACIÓN I. APPLIED SURFACE SCIENCE	263
PUBLICACIÓN II. INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH	276
PUBLICACIÓN III. SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY	293

Índice de figuras

Figura 1.1. Distribución de los recursos hídricos mundiales (<i>adaptado de [3]</i>).....	4
Figura 1.2. Proporciones de extracción de agua por continentes y sectores en 2016 (<i>adaptado de [5]</i>).	5
Figura 1.3. Extracción y consumo de agua mundial proyectado de 2014 a 2040 (<i>adaptado de [1,10]</i>).....	6
Figura 1.4. Clasificación del estrés hídrico por países proyectado a 2040 (<i>adaptado de [11]</i>).....	7
Figura 1.5. Porcentajes de tratamiento de aguas residuales en algunos países de Europa (<i>adaptado de [13]</i>).	8
Figura 1.6. Ley de las 5R (<i>adaptado de [9,14]</i>).....	9
Figura 1.7. Vías de entrada de contaminantes emergentes.	15
Figura 1.8. Molécula de bisfenol A y valor de pK_a	16
Figura 1.9. Diagrama de especiación del bisfenol A.	17
Figura 1.10. Número de fármacos diferentes detectados en aguas residuales, EDAR (influentes y efluentes) y/o lodos por país (<i>adaptado de [109]</i>).....	21
Figura 1.11. Molécula de ciprofloxacina y valores de pK_a	22
Figura 1.12. Diagrama de especiación de la ciprofloxacina y sus especies en función del pH.....	23
Figura 1.13. Consumo de antibióticos en el sector de atención primaria en Europa en 2019 (<i>adaptado de [119]</i>).	23
Figura 1.14. Distribución de antibióticos en el sector de atención primaria en España en 2019 (<i>adaptado de [120]</i>).	24
Figura 1.15. Molécula de naproxeno y valores de pK_a	26
Figura 1.16. Consumo de fármacos antiinflamatorios no esteroideos en algunos países del mundo en 2018 (<i>adaptado de [141]</i>).....	27
Figura 1.17. Diagrama de especiación del naproxeno.	27
Figura 1.18. Equipos de proceso principales de una EDAR convencional.....	30
Figura 1.19. Intervalo de aplicación de las tecnologías de tratamiento de aguas residuales (<i>adaptado de [160]</i>).	33

Figura 1.20. Clasificación de los AOP.....	36
Figura 1.21. Número de publicaciones de <i>Catalytic Wet Air Oxidation</i> en los últimos 25 años (<i>adaptado de [172]</i>).....	39
Figura 1.22. Esquema de las resistencias presentes en la reacción gas-líquido sobre la superficie del catalizador (<i>adaptado de [173]</i>).....	41
Figura 1.23. Diagrama de flujo de proceso del proceso ZIMPRO (<i>adaptado de [159,165,210]</i>).....	49
Figura 1.24. Diagrama de flujo de proceso del proceso LOPROX (<i>adaptado de [167]</i>)..	53
Figura 1.25. Nomenclatura y balance de materia para un reactor discontinuo de tanque agitado.....	66
Figura 1.26. Configuración del reactor <i>trickle bed</i> basado en el sentido de flujo de los fluidos y en el tipo de operación: a) Típico <i>trickle bed</i> (flujo en paralelo), b) Flujo en contracorriente, c) Flujo en paralelo con extracción del catalizador, d) Flujo en paralelo y camisa para la transmisión de calor, e) Flujo en paralelo y serpentín interno (<i>adaptado de [268]</i>).....	72
Figura 1.27. Tipo de régimen de flujo en un reactor <i>trickle bed</i> : a) Régimen de flujo de goteo; b) Régimen de flujo de pulso; c) Régimen de flujo de spray; d) Régimen de flujo burbujeante (<i>adaptado de [268,273]</i>).....	74
Figura 1.28. Mapa de los tipos de régimen en un reactor de lecho percolador (<i>adaptado de [268,274]</i>).....	76
Figura 1.29. Nomenclatura y balance de materia para un reactor de flujo pistón.....	79
Figura 2.1. Instalación para la síntesis del material crudo de las nanoesferas (PNS).	111
Figura 2.2. Instalación de pirólisis y reducción/activación: a) instalación completa y b) reactor de cuarzo.....	113
Figura 2.3. Material crudo de nanoesferas de carbono sin centrifugar (izquierda) y centrifugado (derecha).	114
Figura 2.4. Material crudo de nanoesferas de carbono en las placas cerámicas: a) antes de secar, b) después de secar.	115
Figura 2.5. Programa de temperaturas utilizado para la pirólisis del material crudo de nanoesferas de carbono.	115
Figura 2.6. Instalaciones: a) funcionalización de las nanoesferas de carbono, b) lavado de las nanoesferas de carbono.....	116
Figura 2.7. Programa de temperaturas utilizado para la activación del catalizador.....	119
Figura 2.8. P&ID de la instalación CWAO en discontinuo.	130

Figura 2.9. Repeticiones de cada reacción para llevar a cabo las reacciones de reutilización.	133
Figura 2.10. PFD de la planta ICP Microactivity-Pro.....	136
Figura 2.11. Configuración de la carga del reactor del ICP Microactivity-Pro.	138
Figura 2.12. Interfaz del programa ADKIR para la creación y gestión de sesiones.	139
Figura 3.1. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ de las muestras de nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) para diferentes razones de R/F y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).....	154
Figura 3.2. Distribución de tamaño de poro de las muestras de nanoesferas de carbono pirolizadas en función de la razón R/F: a) razones de 0,25 a 0,40, b) razones de 0,50 a 0,60.	156
Figura 3.3. Espectros de infrarrojos por transformada de Fourier de las muestras de nanoesferas de carbono sintetizadas para diferentes razones resorcinol/formaldehído y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).....	157
Figura 3.4. Termogravimetría de las muestras: a) material crudo de nanoesferas de carbono (PNS) y ácido pluónico F127, y b) nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).	158
Figura 3.5. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de las nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) en función de las razones R/F: a) 0,25; b) 0,33; c) 0,40; d) 0,50; e) 0,52; f) 0,60.	160
Figura 3.6. Intervalo de diámetros de partícula de las nanoesferas de carbono en función de la razón R/F.....	161
Figura 3.7. Difractograma del material crudo sin pirolizar (PNS) y pirolizado (CNS) ambas con razón R/F = 0,52.....	162
Figura 3.8. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ de los catalizadores sintetizados: a) CNS-Ru y CNS-Ni, b) CNS-Pt, CNS-Fe y MWCNT-Ru.	165
Figura 3.9. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ de los catalizadores sintetizados con diferente porcentaje metálico de Ru: 1, 5, 7 y 10%.	165
Figura 3.10. Difractogramas de los catalizadores: a) 2% en metal CNS-Ru, CNS-Pt, CNS-Fe y CNS-Ni y b) CNS-Ru con diferentes porcentajes metálicos de Ru..	166
Figura 3.11. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del catalizador CNS-Ru(2%).	168

- Figura 3.12. Análisis termogravimétrico de: a) nanoesferas de carbono funcionalizadas y catalizadores de diferentes metales, y b) catalizador CNS-Ru con diferente porcentaje metálico de Ru..... 169
- Figura 3.13. Espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de las muestras: a) nanoesferas funcionalizadas y CNS-Ru, Pt, Fe y Ni y b) CNS-Ru con diferente porcentaje metálico de Ru..... 169
- Figura 3.14. Espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS) general de la muestra de catalizador CNS-Ru. 171
- Figura 3.15. Espectros XPS: (a), (b) C 1s, O 1s de alta resolución con corrección de energía por desplazamiento químico y substracción de satélites de rayos X; y (c), (d) C 1s, O 1s de alta resolución con la deconvolución de picos. 171
- Figura 3.16. Degradación de cafeína (C/C_0) frente al tiempo de reacción para el proceso de WAO y CWAO con diferentes condiciones de reacción. 173
- Figura 3.17. Degradación de bisfenol A (C/C_0) frente a tiempo de reacción: a) Influencia de la temperatura ($P = 20$ bar, $[BPA]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 2,0$ g L⁻¹); (b) Influencia de la presión ($T = 130$ °C, $[BPA]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 2,0$ g L⁻¹); (c) Influencia del catalizador ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[BPA]_0 = 20$ mg L⁻¹); (d) Influencia de la concentración inicial de BPA ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[CNS-Ru] = 2,0$ g L⁻¹); (e) Influencia del pH inicial ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[BPA]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 2,0$ g L⁻¹). 175
- Figura 3.18. Reutilización del catalizador CNS-Ru(2%) para la degradación de bisfenol A en tres reacciones en serie ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[BPA]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 2,0$ g L⁻¹ y $pH_0 =$ natural)..... 178
- Figura 3.19. Espectro XPS general de los catalizadores CNS-Ru(2%): (a) después del 1^{er} y (b) después del 2^o reúso..... 179
- Figura 3.20. Espectros XPS: (a), (c) C 1s, O 1s de CNS-Ru después de 1^{er} reúso; (b), (d) C 1s, O 1s de alta resolución con la deconvolución de picos de CNS-Ru después de 1^{er} reúso; (e), (g) C 1s, O 1s de CNS-Ru después de 2^o reúso; (f), (h) C 1s, O 1s de alta resolución con la deconvolución de picos de CNS-Ru después de 2^o reúso..... 180
- Figura 3.21. Mecanismo de degradación del bisfenol A empleando como catalizador CNS-Ru(2%). 182
- Figura 3.22. Degradación (C/C_0) frente a tiempo de reacción de diclofenaco (DCF) y enrofloxacin (ENR). 183
- Figura 3.23. Degradación de ciprofloxacina (C/C_0) frente a tiempo de reacción: a) Influencia de la temperatura ($P = 20$ bar, $[CPF]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-$

- Ru] = 0,67 g L⁻¹); (b) Influencia de la presión ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹); (c) Influencia del catalizador ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹); (d) Influencia de la concentración inicial de CPF ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹); (e) Influencia del pH inicial ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹)..... 186
- Figura 3.24. Influencia del porcentaje metálico de Ru en la degradación de ciprofloxacina ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹, pH₀ = 7)..... 188
- Figura 3.25. Reutilización del catalizador CNS-Ru(2%) para la degradación de ciprofloxacina en tres reacciones en serie ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹ y pH₀ = natural)..... 189
- Figura 3.26. Espectros de rayos X de dispersión de energía del catalizador: a) antes de usar y b) después del 2º reuso..... 189
- Figura 3.27. Simulación del modelo cinético para diferentes temperaturas en la reacción de WAO según la ecuación (3.7) ($P = 20\text{ bar}$, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹, y pH₀ = natural)..... 191
- Figura 3.28. Simulación del modelo cinético para la reacción de CWAO según la ecuación (3.8) para: a) diferentes concentraciones iniciales de ciprofloxacina ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹ y pH₀ = 7,0) y b) diferentes temperaturas ($P = 20\text{ bar}$, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹ y pH₀ = 7,0)..... 192
- Figura 3.29. Simulación del modelo cinético para la reacción catalítica según la ecuación (3.11) para: a) diferentes concentraciones iniciales de ciprofloxacina ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹ y pH₀ = 7,0), b) diferentes temperaturas ($P = 20\text{ bar}$, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹ y pH₀ = 7,0), c) diferentes presiones ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹ y pH₀ = 7,0) y d) diferentes concentraciones de catalizador ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹ y pH₀ = 7,0).... 193
- Figura 3.30. Posible mecanismo de degradación para la ciprofloxacina con el catalizador CNS-Ru(2%)..... 195
- Figura 3.31. Espectro de resonancia de espín electrónico de los aductos de DMPO / •OH: a) para la reacción WAO con ciprofloxacina y b) para la reacción CWAO con CNS-Ru y ciprofloxacina en las condiciones: $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, [CNS-Ru] = 0,67 g L⁻¹, [CPF]₀ = 20 mg L⁻¹ y pH₀ = 7,0. 196
- Figura 3.32. Degradación de naproxeno (C/C_0) frente al tiempo de reacción: a) Influencia de la temperatura ($P = 20\text{ bar}$, [NPR]₀ = 20 mg L⁻¹, [CNS-Ru] = 1,00 g L⁻¹);

(b) Influencia de la presión ($T = 130\text{ °C}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 1,00\text{ g L}^{-1}$); (c) Influencia del catalizador ($T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$); (d) Influencia de la concentración inicial de naproxeno ($T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$); (e) Influencia del pH inicial ($T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$). .. 198

- Figura 3.33. Eliminación de aromaticidad, carbono total (TC) y naproxeno en los tratamientos de WAO (condiciones: $T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$) y CWAO (condiciones: $T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$). 201
- Figura 3.34. Influencia de la velocidad de agitación (N) para la degradación de naproxeno a $T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$). .. 202
- Figura 3.35. Influencia del porcentaje metálico de Ru en la degradación de naproxeno ($T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7$). 203
- Figura 3.36. Reúso del catalizador CNS-Ru(2%) y CNS-Pt(2%) en 4 reacciones en serie ($T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7$). 203
- Figura 3.37. Simulación del modelo cinético para diferentes temperaturas en la reacción de WAO según la ecuación (3.12) ($P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, y $\text{pH}_0 = \text{natural}$). 205
- Figura 3.38. Simulación del modelo cinético para la reacción de CWAO según la ecuación (3.13) para: a) diferentes concentraciones iniciales de naproxeno ($T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$) y b) diferentes temperaturas ($P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 1,00\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$). 206
- Figura 3.39. Simulación del modelo cinético para la reacción de CWAO según la ecuación (3.14) para: a) diferentes concentraciones iniciales de naproxeno ($T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$), b) diferentes temperaturas ($P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 1,00\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$), c) diferentes presiones ($T = 130\text{ °C}$, $[\text{CNS-Ru}] = 1,00\text{ g L}^{-1}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$) y d) diferentes concentraciones de catalizador ($T = 130\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$). .. 207
- Figura 3.40. Posible mecanismo de degradación para naproxeno por CWAO catalizada por CNS-Ru(2%). 208
- Figura 3.41. Degradación por CWAO de los contaminantes en agua ultrapura según el catalizador empleado: a) CNS-Ru, b) CNS-Pt, c) CNS-Fe y d) CNS-Ni. 214

Figura 3.42. Degradación por CWAO con los catalizadores para los contaminantes en agua ultrapura: a) bisfenol A, b) ciprofloxacina, c) naproxeno.....	215
Figura 3.43. Degradación a 180 min de tiempo de reacción en las reacciones catalizadas con los 3 compuestos en agua ultrapura y diferentes catalizadores a las condiciones óptimas de cada uno.....	216
Figura 3.44. Degradación de bisfenol A, ciprofloxacina y naproxeno en agua ultrapura con el catalizador MWCNT-Ru(2%) por CWAO y el soporte de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) por WAO a las condiciones óptimas de cada uno.	216
Figura 3.45. Degradación de (a) bisfenol A (BPA), b) ciprofloxacina (CPF), c) naproxeno (NPR) por WAO y CWAO en diferentes matrices acuosas empleando como catalizador CNS-Ru(2%).	217
Figura 3.46. Degradación de bisfenol A, ciprofloxacina y naproxeno en diferentes matrices acuosas en las condiciones óptimas de cada uno de ellos (CNS-Ru(2%) y 180 min de tiempo de reacción).....	218
Figura 3.47. Eliminación de carbono total (TC), nitrógeno total (TN) y carbono inorgánico (IC) para las reacciones en las matrices acuosas de todos los compuestos con CNS-Ru(2%).....	219
Figura 3.48. Degradación de naproxeno, bisfenol A y ciprofloxacina, en sus condiciones óptimas en la matriz acuosa HospWW con CNS-Pt(2%).....	219
Figura 3.49. Degradación de BPA, CPF y NPR presentes en la matriz acuosa HospWW empleando como catalizador CNS-Ru y CNS-Pt a 180 min. de tiempo de reacción y con las condiciones óptimas.....	220
Figura 3.50. Eliminación de carbono total (TC), nitrógeno total (TN) y carbono inorgánico (IC) para todos los compuestos en agua hospitalaria con CNS-Ru(2%) y CNS-Pt(2%).....	221
Figura 3.51. Degradación de naproxeno con los catalizadores CNS-Ru, CNS-Pt, CNS-Fe, CNS-Ni y las matrices acuosas: a) HospWW, b) PhWWTP y c) SW.....	222
Figura 3.52. Degradación a 180 min de tiempo de reacción de naproxeno empleando distintas matrices acuosas y catalizadores.	223
Figura 3.53. Eliminación de carbono total (TC), nitrógeno total (TN) y carbono inorgánico (IC) para las reacciones de naproxeno en diferentes matrices y diferentes catalizadores al 2% de metal.....	224
Figura 3.54. Degradación de bisfenol A en agua ultrapura con los catalizadores CNS-Ru(2%) y CNS-Pt(2%).....	225

Figura 3.55. Lixiviado de Ru y Pt en las reacciones de reutilización en la degradación de bisfenol A en agua ultrapura.	225
Figura 3.56. Degradación de NPR en agua ultrapura a las condiciones optimizadas con los diferentes catalizadores hasta 4 reacciones consecutivas.	226
Figura 3.57. Porcentaje de metal lixiviado para las 4 reacciones consecutivas de naproxeno en agua ultrapura.	227
Figura 3.58. Toxicidad (UT) de las reacciones de reutilización de bisfenol A en agua ultrapura con CNS-Pt(2%) y de naproxeno en agua ultrapura con CNS-Fe(2%) y CNS-Ni(2%).....	228
Figura 3.59. Degradación de bisfenol A (C/C_0) frente al tiempo de reacción en el lecho fijo: a) Influencia de la masa de catalizador ($T = 150\text{ °C}$, $Q_l = 0,5\text{ mL min}^{-1}$), b) Influencia del caudal de líquido ($W = 0,25\text{ mg}$, $T = 150\text{ °C}$), c) Influencia de la temperatura ($W = 0,25\text{ mg}$, $Q_l = 0,5\text{ mL min}^{-1}$).....	230
Figura 3.60. Degradación de bisfenol A en agua ultrapura después de la regeneración del catalizador CNS-Ru(2%).	231
Figura 3.61. Concentración de bisfenol A experimental y calculada frente al espacio-tiempo para las reacciones CWAO a diferentes condiciones de reacción.	233
Figura 3.62. Degradación de bisfenol A en la matriz acuosa PhWWTP por WAO y CWAO a $W = 0,25\text{ g}$, $Q_l = 0,5\text{ mL min}^{-1}$ y $T = 170\text{ °C}$	234

Índice de tablas

Tabla 1.1. Historia de la preocupación mundial sobre la contaminación emergente [56].	13
Tabla 1.2. Clasificación de los contaminantes emergentes.	14
Tabla 1.3. Propiedades fisicoquímicas del bisfenol A.	16
Tabla 1.4. Normativas respecto al bisfenol A y su límite de migración en países de Europa.	19
Tabla 1.5. Concentración de bisfenol A en diferentes matrices de agua encontradas en el mundo.	20
Tabla 1.6. Clasificación de compuestos farmacéuticos en función de la familia terapéutica.	20
Tabla 1.7. Propiedades fisicoquímicas de la ciprofloxacina.	22
Tabla 1.8. Concentración máxima de ciprofloxacina en diferentes matrices de agua encontradas en el mundo.	25
Tabla 1.9. Propiedades fisicoquímicas del naproxeno.	27
Tabla 1.10. Concentración de naproxeno en diferentes matrices de agua encontradas en el mundo.	28
Tabla 1.11. Clasificación tratamientos convencionales del agua residual en función de la naturaleza del proceso (<i>adaptado de</i> [157,158]).	29
Tabla 1.12. Tipos de tratamientos avanzados de aguas residuales.	31
Tabla 1.13. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales en función de la destrucción [159].	32
Tabla 1.14. Potenciales estándar de oxidación de algunas especies oxidantes [170].	35
Tabla 1.15. Comparativa de los procesos de oxidación química.	37
Tabla 1.16. Métodos más comunes utilizados para la síntesis de catalizadores heterogéneos en procesos de CWAO [174].	47
Tabla 1.17. Condiciones de operación de los procesos comerciales de WAO (<i>adaptado de</i> [174,210]).	48
Tabla 1.18. Condiciones de operación de los procesos comerciales con catalizadores homogéneos de CWAO (<i>adaptado de</i> [174,213]).	52
Tabla 1.19. Condiciones de operación de los procesos comerciales con catalizadores heterogéneos de CWAO (<i>adaptado de</i> [174,181,213]).	54

Tabla 2.1. Lista de materiales químicos utilizados para los experimentos de esta investigación.	110
Tabla 2.2. Cantidades de cada uno de los reactivos para la síntesis de las nanoesferas de carbono.	114
Tabla 2.3. Masas molares de los metales y relaciones molares metal/precursor.	117
Tabla 2.4. Técnicas de caracterización.	120
Tabla 2.5. Intervalo de condiciones de operación del reactor continuo ICP Microactivity-Pro.	140
Tabla 2.6. Técnicas de análisis de muestras.	141
Tabla 2.7. Condiciones de los métodos de análisis para HPLC.	142
Tabla 3.1. Propiedades texturales de las nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) según su razón R/F y de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).	155
Tabla 3.2. Máximos encontrados en la distribución de tamaños de poro en función de la razón R/F.	156
Tabla 3.3. Superficie específica BET del material sin pirolizar en función de la razón R/F.	156
Tabla 3.4. Microanálisis elemental de las nanoesferas de carbono según su razón resorcinol (R)/formaldehído (F).	159
Tabla 3.5. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados de nanoesferas de carbono (CNS) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) con 2% en peso de metal.	164
Tabla 3.6. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados de nanoesferas de carbono-Ru con diferente porcentaje de Ru.	164
Tabla 3.7. Punto isoeléctrico para los catalizadores sintetizados con diferente metal.	170
Tabla 3.8. Microanálisis elemental de los catalizadores con diferente metal al 2% en masa.	172
Tabla 3.9. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X de los catalizadores sintetizados.	172
Tabla 3.10. Valores de las variables a optimizar para las reacciones CWAO de bisfenol A con CNS-Ru(2%) y valores del resto de variables.	174
Tabla 3.11. Valores de las variables a optimizar para las reacciones de oxidación húmeda catalítica de soluciones de ciprofloxacina con el catalizador CNS-Ru(2%) y valores del resto de variables.	184

Tabla 3.12. Presencia de Ni detectada por EDS en las muestras de catalizador CNS-Ru(2%) desde el fresco y con los reúsos.	189
Tabla 3.13. Valores de las variables a optimizar para las reacciones CWAO de naproxeno con CNS-Ru(2%) y valores del resto de variables.....	197
Tabla 3.14. Parámetros macroscópicos representativos de la matriz acuosa HospWW.	211
Tabla 3.15. Parámetros macroscópicos representativos de la matriz acuosa PhWWTP y SW.....	213
Tabla 3.16. Condiciones optimizadas para las reacciones CWAO de bisfenol A (BPA), ciprofloxacina (CPF) y naproxeno (NPR) con CNS-Ru(2%).....	213
Tabla 3.17. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados de antes y después de la 4ª reacción.	226
Tabla 3.18. Optimización de las variables en la oxidación catalítica de bisfenol A empleando CNS-Ru(2%) como catalizador en lecho fijo.	229
Tabla 3.19. Propiedades de la fase líquida y gas a las condiciones de operación.....	231
Tabla 3.20. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados de antes y después de la 4ª reacción.	232
Tabla 3.21. Propiedades de la fase líquida y gas a las condiciones de operación.....	233

Notación

Variables

a	orden de reacción respecto a la concentración de ciprofloxacina (-), actividad ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)
A, B	reactivos
a_i	área interfacial gas-líquido por unidad de volumen del reactor ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)
a_c	superficie externa de las partículas por unidad de volumen del reactor ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$)
A_{BET}	superficie específica calculada mediante la ecuación de BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
A_{ext}	área específica externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
A_m	área específica de microporos ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
b	coeficiente estequiométrico del componente B, orden de reacción respecto a la presión (-)
c	orden de reacción respecto a la concentración de Ru (-)
C_J	concentración molar o másica final de un compuesto J (mol L^{-1} o mg L^{-1})
C_{J0}	concentración molar o másica inicial del componente J (mol L^{-1} o mg L^{-1})
C_{Ru}	concentración de Ru en el catalizador ($\text{g}_{\text{Ru}} \text{L}^{-1}$)
\bar{C}_J	concentración molar media del componente J en el sólido (mol m^{-3})
d_p	diámetro de partícula (mm)
D_i	diámetro interno de la columna (cm)
\mathcal{D}_{Je}	coeficiente de difusión efectiva del compuesto J en estructuras porosas ($\text{m}^3 \text{m}_{\text{sól}}^{-1} \text{s}^{-1}$)
D_{QO}	demanda química de oxígeno (g L^{-1})
E_a	energía de activación (kJ mol^{-1})
f_s	volumen de partículas por unidad de volumen del reactor o carga de sólidos ($\text{m}_{\text{part}}^3 \text{m}^{-3}$)
F_J	caudal molar final del componente J en el reactor (mol h^{-1})
F_{J0}	caudal molar inicial del componente J en el reactor (mol h^{-1})
$\text{FWHM}(S)$	anchura a mitad de la altura del pico (rad)

hkl	índices de Miller (-)
H_J	constante de la ley de Henry de un compuesto J ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)
IC	carbono inorgánico (mg L^{-1})
k_c	factor de forma del cristal (-), coeficiente individual de transferencia de materia alrededor de la partícula de catalizador ($\text{m}^3 \text{ m}_{\text{cat}}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
k_g	coeficiente individual de transferencia de materia para la película gaseosa ($\text{mol Pa}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
k_l	coeficiente individual de transferencia de materia para la película líquida ($\text{m}^3 \text{ m}_{\text{sup}}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
k_0	factor preexponencial ($(\text{mol L}^{-1})^{1-n} \text{ min}^{-1}$, $(\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1})^{1-n} \text{ min}^{-1}$, o $(\text{mol m}_{\text{cat}}^{-3})^{1-n} \text{ min}^{-1}$)
k, k', k''	constante cinética de velocidad de reacción ($(\text{mol L}^{-1})^{1-n} \text{ min}^{-1}$, $(\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1})^{1-n} \text{ min}^{-1}$, o $(\text{mol m}_{\text{cat}}^{-3})^{1-n} \text{ min}^{-1}$)
LME	límite de migración específico (mg kg^{-1} de alimento)
$LME(T)$	límite de migración específico total en alimentos o simuladores alimentarios (mg kg^{-1} de alimento)
LD_{50}	dosis letal media (mg kg^{-1})
m/z	relación masa/carga (-)
m_{metal}	masa de metal (g)
$m_{\text{precursor}}$	masa del precursor (g)
M_{metal}	masa molar metal (g mol^{-1})
$M_{\text{precursor}}$	masa molar precursor (g mol^{-1})
n_J	número de moles del componente J (mol)
N	velocidad de agitación del reactor discontinuo (rpm)
p_{Jf}	presión parcial de un componente J en la fase f (Pa)
P	presión total del sistema (Pa o bar)
P_v	presión de vapor (Pa)
P_1	masa inicial de cápsula cerámica (g)
P_2	masa cápsula cerámica después de desecación a 105 °C (g)
P/P^0	presión relativa (-)
Q	caudal volumétrico de la corriente que contiene el reactante J (mL min^{-1} o L h^{-1})

Q_f	caudal volumétrico de la fase f (mL s^{-1})
Q_0	caudal volumétrico inicial en el reactor de la corriente que contiene el reactante J (mL min^{-1} o L h^{-1})
r_0	velocidad inicial de reacción ($\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ para WAO o $\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Ru}}^{-1}$ para CWAO)
r, r', r'''	velocidad de reacción ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$ o $\text{mol m}_{\text{cat}}^{-3} \text{min}^{-1}$)
R_J, R_J', R_J'''	velocidad de aparición o desaparición de un componente J ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, $\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$ o $\text{mol m}_{\text{cat}}^{-3} \text{min}^{-1}$)
R^2	parámetro de ajuste por mínimos cuadrados
S	sección de paso (cm^2)
SST	sólidos totales en suspensión (mg L^{-1})
t	tiempo de reacción (min)
t_R	tiempo de retención (min)
T	temperatura ($^{\circ}\text{C}$ o K)
$T_{\text{autoignición}}$	temperatura de autoignición ($^{\circ}\text{C}$ o K)
T_{eb}	temperatura de ebullición ($^{\circ}\text{C}$ o K)
$T_{\text{fusión}}$	temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$ o K)
TC	carbono total (mg L^{-1})
TN	nitrógeno total (mg L^{-1})
TOC	carbono orgánico total (mg L^{-1})
TDI	ingesta diaria tolerable (mg kg^{-1} de peso corporal)
V	volumen de la mezcla reaccionante (L)
V_{AR}	volumen de agua residual (mL)
V_f	velocidad de la fase (cm s^{-1})
V_m	volumen específico de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_P	volumen total específico de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
W	masa de catalizador (g)
w_{Ru}	fracción másica del Ru del catalizador (-)
$WHSV$	velocidad espacial horaria en función de la masa de catalizador (h^{-1})
W_{J0}	caudal másico de J en la corriente de entrada al reactor (mg h^{-1})

x_j	conversión del componente J (-)
Y	cantidad de soporte funcionalizado a impregnar (g)
Z	porcentaje en peso del metal en el catalizador (%)
$[BPA]_0$	concentración molar másica inicial de bisfenol A (mol L ⁻¹ o mg L ⁻¹)
$[catalizador]$	concentración másica del catalizador (g L ⁻¹)
$[CPF]_0$	concentración molar másica inicial de ciprofloxacina (mol L ⁻¹ o mg L ⁻¹)
$[NH_4^+]$	concentración másica de amonio (mg L ⁻¹)
$[NO_3^-]$	concentración másica de nitrato (mg L ⁻¹)
$[NPR]_0$	concentración molar másica inicial de naproxeno (mol L ⁻¹ o mg L ⁻¹)

Símbolos griegos

2θ	ángulo de difracción (°)
λ	longitud de onda (Å)
μ_f	viscosidad del fluido de la fase f (kg cm ⁻¹ s ⁻¹)
ν_j	coeficiente estequiométrico del componente J (-)
ζ_j	factor de efectividad para la reacción de primer orden del compuesto J (-)
ρ_f	densidad del fluido de la fase f (kg cm ⁻³)
τ	espacio-tiempo (h)

Siglas y acrónimos

AC	Carbón activado
ACN	Acetonitrilo
AINE	Fármaco antiinflamatorio no esteroideo
AOP	Procesos de oxidación avanzada
ATR-FTIR	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BDDT	Brunauer, Deming, Deming y Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
BPA	Bisfenol A
BPS	Bisfenol S
CAI	Centro de apoyo a la investigación

CFN	Cafeína
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
CNME	Centro nacional de microscopía electrónica
CNS	Nanoesferas de carbono (pirolizadas)
CNS-Ru	Catalizador formado por el soporte de nanoesferas de carbono con Ru como fase activa
CNS-Pt	Catalizador formado por el soporte de nanoesferas de carbono con Pt como fase activa
CNS-Fe	Catalizador formado por el soporte de nanoesferas de carbono con Fe como fase activa
CNS-Ni	Catalizador formado por el soporte de nanoesferas de carbono con Ni como fase activa
CPF	Ciprofloxacina
CWAO	Oxidación húmeda catalítica
DAH	1,6-diaminohexano
DCF	Diclofenaco
DFT	Teoría de densidad funcional
DHD	Dosis diaria definida por 1000 habitantes
DMPO	N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
EDS, XEDS	Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía
EFSA	Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria
ENR	Enrofloxacina
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
EPR, ESR	Resonancia paramagnética electrónica o resonancia de espín electrónico
ESI	Fuente de ionización por electropulverización
E2	17- β -estradiol
E1	Estrona
F	Formaldehído
FRX	Espectroscopía de fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

F127	Ácido plurónico F127
GC-MS/MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
GLASS	Sistema Mundial de Vigilancia de la Resistencia a los Antibióticos
HospWW	Agua residual de un efluente hospitalario de Madrid
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ICDD	Centro Internacional de datos de difracción
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo
J.matriz catalizador	Reacción del componente J disuelto en la matriz con un catalizador
LC-MS	Cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a espectrometría de masas
LOPROX	Oxidación húmeda a baja presión
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
NPR	Naproxeno
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
OMS	Organización Mundial de la Salud
PhWWTP	Agua residual de la corriente de salida de la EDAR de una industria farmacéutica
PFD	Diagrama de flujo
PNS	Material crudo de las nanoesferas de carbono mojado y seco de color naranja (sin pirolizar)
PS	Peso seco
PTFE	Politetrafluoroetileno
P&ID	Diagrama de tuberías e instrumentación
R	Resorcinol
REACH	Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos
SCF	Comité Científico de Alimentos
SCWO	Oxidación húmeda supercrítica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SIM	Monitorización de iones seleccionados
SW	Agua superficial del río Manzanares
TEOS	Tetraetilortosilicato

TG	Termogravimetría
THMs	Trihalometanos: cloroformo, bromodiclorometano, dibromoclorometano y bromoformo
TIC	Cromatograma de ión total
TOC	Carbono orgánico total
UE	Unión Europea
UT	Unidades de toxicidad
UV-Vis	Ultravioleta-visible
WAO	Oxidación húmeda no catalítica
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
ZIMPRO	Proceso de Zimmermann
-HospWW	Agua residual de un efluente hospitalario de Madrid sin bisfenol A, ciprofloxacina ni naproxeno
-PhWWTP	Agua residual de la corriente de salida de la EDAR de una industria farmacéutica sin bisfenol A, ciprofloxacina ni naproxeno
-SW	Agua superficial del río Manzanares sin bisfenol A, ciprofloxacina ni naproxeno

Superíndices

	Sistema referido a la unidad de volumen del fluido reaccionante (r, R_j, k)
'	sistema de referencia es la unidad de masa de catalizador sólido (r', R_j', k')
'''	sistema referido a la unidad de volumen del sólido (r''', R_j''', k''')

Números adimensionales

Re_f	número de Reynolds de la fase f
--------	---------------------------------

Summary

This Doctoral Thesis named "*Synthesis and characterization of catalysts based on carbon nanospheres for the elimination of emerging pollutants by catalytic wet oxidation*" aimed to eliminate three emerging pollutants that are present in water, in order to provide a solution to a real and growing problem such as the scarcity of water resources worldwide. This thesis was possible thanks to two research projects funded by the Community of Madrid "Red madrileña de tratamientos avanzados de aguas residuales S2018/EMT-4341" and "Red madrileña de tratamientos avanzados de aguas residuales S2013/MAE-2716".

Due to the problem of water scarcity, the Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC) emerged to propose better management of fresh water by defining specific deadlines. As a result of this regulation, a list of priority substances and an observation list of substances were proposed, which were expanded and renewed.

In Directive 2013/39/EU, emerging pollutants were defined for the first time and among all of them, some ones were selected for the study of this thesis: bisphenol A (BPA), which is an endocrine disruptor found in the manufacture of polycarbonate plastics and epoxy resins used in almost all industries; ciprofloxacin (CPF), which is a fluoroquinolone-type antibiotic that accounts for 10% of the consumption of antibiotics in Spain; and naproxen (NPR), which is the second most widely used non-steroidal anti-inflammatory drug behind ibuprofen worldwide.

The chosen treatment for these compounds was catalytic wet air oxidation, a process that can be classified within advanced oxidation treatments. The catalyst used was synthesized from carbon nanospheres as catalytic support and different metals as active phase. The synthesis method of the carbon nanospheres was carried out by means of the self-assembly method with resorcinol and formaldehyde using pluronic acid F127 as template.

In the first place, the characterization of the synthesized carbonaceous support (carbon nanospheres) was carried out as the first step before carrying out the catalytic oxidation process. The textural properties of the synthesized material depended on both the synthesis and the pyrolysis heat treatment, the latter being the one that conferred the most porosity. The crystalline carbon phase that the unpyrolyzed material had was lost upon being pyrolyzed.

All the synthesized catalysts had an acidic isoelectric point. The catalyst with the highest specific surface was CNS-Fe (2%) with $586 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and the one with the least was the MWCNT-Ru (2%) compound. The specific surface of the catalyst decreased as the

metallic percentage of Ru increased. The oxidation states found for Ru were: Ru(0), Ru(IV) and Ru (I).

Later, the reaction conditions in the catalytic process were optimized to achieve a determined degradation of each of the model compounds in 90 min of reaction time. The conditions for the degradation of: bisphenol A were: $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 2,0 \text{ g L}^{-1}$ and $\text{pH}_0 = \text{natural}$. The CNS-Ru(2%) catalyst was stable after 3 sequential reactions with the same efficiency in the reuse reactions as for the first reaction. X-ray photoelectron spectroscopy analysis confirmed the formation of oxides on the catalyst surface. The degradation of bisphenol A was produced by an attack of the electrophilic group $\bullet\text{OH}$ on the aromatic ring of the compound.

The optimal conditions for ciprofloxacin degradation were: $T = 140^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67 \text{ g L}^{-1}$ and $\text{pH}_0 = \text{natural}$. An increase in the metallic percentage of Ru decreased the reaction time from 120 to 30 minutes to reach 98% conversion with the CNS-Ru(1%) and CNS-Ru(10%) catalysts, respectively. The order of reaction was 1.1 for both models respect to the concentration of ciprofloxacin. The attack of the hydroxyl group was the trigger of the reaction in which 12 main degradation products were detected.

The optimal conditions for the degradation of naproxen were $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$ and $\text{pH}_0 = \text{natural}$. The stirring speed was not a limiting factor above 700 rpm for the external mass transfer. In the 4 consecutive reactions of naproxen, the achieved degradation was slightly less from the first to the third reuse. The order of reaction was 0.7 respect to the concentration of naproxen for both kinetic models. Thirteen major products were detected in the degradation of naproxen by mass spectrometry. The used CNS-Pt(2%) catalyst in the degradation of naproxen allowed to obtain a degradation of 96% at 180 min of reaction time. Finally, the degradation of naproxen was lower than in ultrapure water for the Ru and Pt catalysts in the aqueous matrix from hospital wastewater.

The synthesized catalysts of CNS-Fe(2%) and CNS-Ni(2%) did not obtain a complete degradation of the 3 emerging pollutants after 3 hours of reaction time.

The order of degradation according to the aqueous matrix was the same for the 3 emerging pollutants using CNS-Ru(2%) as catalyst: ultrapure water > SW > HospWW > PhWWTP.

The order of effectiveness of the catalysts for the degradation of naproxen was: CNS-Ru > CNS-Fe > CNS-Pt > CNS-Ni.

The optimal conditions for the degradation of bisphenol A in continuous regime with the CNS-Ru(2%) catalyst were: $W = 0,25 \text{ mg}$, $Q_l = 0,5 \text{ mL min}^{-1}$ and $T = 170^{\circ}\text{C}$ and the steady state was reached after 450 minutes of reaction time. The type of flow regime

within the reactor for the catalytic wet oxidation reaction was trickle. The catalyst demonstrated high stability in 3 reaction cycles of 17 days, reaching conversion values of 86% for the second reuse of the catalyst.

Resumen

La Tesis Doctoral “*Síntesis y caracterización de catalizadores basados en nanoesferas de carbono para la eliminación de contaminantes emergentes por oxidación húmeda catalítica*” tuvo como objetivo la eliminación de tres contaminantes emergentes que se encuentran presentes en el agua, con la intención de dar solución a un problema real y cada vez mayor como es la escasez del recurso hídrico a nivel mundial. Esta tesis se pudo realizar gracias a dos proyectos de investigación financiados por la Comunidad de Madrid “Red madrileña de tratamientos avanzados de aguas residuales S2018/EMT-4341” y “Red madrileña de tratamientos avanzados de aguas residuales S2013/MAE-2716”.

Debido al problema que supone la escasez de agua, la Directiva Marco del Agua (Directiva 2000/60/CE) surgió para proponer una mejor gestión del agua dulce definiendo unos plazos concretos. A raíz de esta normativa se propusieron una lista de sustancias prioritarias y una lista de observación de sustancias, que se fueron ampliando y renovando.

En la Directiva 2013/39/UE se definieron por primera vez los contaminantes emergentes y de entre todos ellos se seleccionaron para el estudio de esta tesis: el bisfenol A (BPA), un disruptor endocrino que se encuentra en la fabricación de plásticos de polycarbonato y resinas epoxi empleadas en casi todas las industrias; la ciprofloxacina (CPF), un antibiótico de tipo fluoroquinolona que supone el 10% del consumo en España de antibióticos; y el naproxeno (NPR), que es el segundo antiinflamatorio no esteroideo más consumido por detrás del ibuprofeno a nivel mundial.

El tratamiento elegido para estos compuestos fue la oxidación húmeda catalítica, un proceso que se puede clasificar dentro de los tratamientos de oxidación avanzada. El catalizador empleado fue el constituido por nanoesferas de carbono como soporte catalítico y diferentes metales como fase activa. El método de síntesis de las nanoesferas de carbono se realizó mediante el método de autoensamblaje con resorcinol y formaldehído utilizando como plantilla el ácido plurónico F127.

En primer lugar, se realizó la caracterización del soporte carbonoso sintetizado (nanoesferas de carbono) como primer paso antes de realizar el proceso de oxidación catalítica. Las propiedades texturales del material sintetizado dependieron tanto de la síntesis como del tratamiento térmico de pirólisis, siendo este último el que le confirió en mayor medida la porosidad. La fase cristalina de carbono que tenía el material sin pirolizar se perdió al ser pirolizado.

Todos los catalizadores sintetizados presentaron un punto isoeléctrico de carácter ácido. El catalizador que presentó una mayor superficie específica fue CNS-Fe(2%) con $586 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y el que menos fue el compuesto por MWCNT-Ru(2%). La superficie

específica del catalizador disminuyó al aumentar el porcentaje metálico de Ru. Los estados de oxidación que se encontraron para el Ru fueron: Ru(0), Ru(IV) y Ru(I).

A continuación, se optimizaron las condiciones de reacción en el proceso catalítico para alcanzar una degradación determinada de cada uno de los compuestos modelo en 90 min de tiempo de reacción. Las condiciones para la degradación del: bisfenol A fueron $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 2,0 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = \text{natural}$. El catalizador CNS-Ru(2%) fue estable para 3 reacciones secuenciales con la misma eficiencia en las reacciones de reuso que para la primera reacción. El análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X confirmó la formación de óxidos en la superficie del catalizador. La degradación de bisfenol A se produjo por un ataque del grupo electrófilo •OH en el anillo aromático del compuesto.

Las condiciones óptimas de degradación de ciprofloxacina fueron: $T = 140^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = \text{natural}$. Un aumento del porcentaje metálico de Ru disminuyó el tiempo de reacción de 120 a 30 minutos para alcanzar un 98% de conversión con los catalizadores CNS-Ru(1%) y CNS-Ru(10%), respectivamente. El orden de reacción fue de 1,1 para ambos modelos respecto a la concentración de ciprofloxacina. El ataque del grupo hidroxilo fue el desencadenante de la reacción en el que se detectaron 12 productos principales de degradación.

Las condiciones óptimas de degradación de naproxeno fueron: $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = \text{natural}$. A partir de 700 rpm la velocidad de agitación no fue un factor limitante para la transferencia de materia externa. En las 4 reacciones consecutivas de naproxeno la degradación alcanzada fue ligeramente menor desde la primera hasta la tercera reutilización. El orden de reacción fue de 0,7 con respecto a la concentración de naproxeno para ambos modelos cinéticos. Se detectaron 13 productos principales en la degradación de naproxeno por espectrometría de masas. El catalizador CNS-Pt(2%) empleado en la degradación de naproxeno permitió obtener una degradación del 96% a los 180 min de tiempo de reacción. Finalmente, en la matriz acuosa de origen hospitalario la degradación de naproxeno fue menor que en agua ultrapura para los catalizadores de Ru y Pt.

Los catalizadores sintetizados de CNS-Fe(2%) y CNS-Ni(2%) no obtuvieron una completa degradación de los 3 contaminantes emergentes tras 3 horas de tiempo de reacción.

El orden de degradación según la matriz acuosa fue el mismo para los 3 contaminantes emergentes empleando como catalizador CNS-Ru(2%): agua ultrapura > SW > HospWW > PhWWTP.

El orden de eficacia de los catalizadores para la degradación de naproxeno fue: CNS-Ru > CNS-Fe > CNS-Pt > CNS-Ni.

Las condiciones óptimas de degradación de bisfenol A en régimen continuo con el catalizador CNS-Ru(2%) fueron: $W = 0,25$ mg, $Q_l = 0,5$ mL min⁻¹ y $T = 170$ °C y el régimen estacionario se alcanzó a los 450 minutos de tiempo de reacción. El tipo de régimen de flujo dentro del reactor para la reacción de oxidación húmeda catalítica fue de goteo. El catalizador demostró una alta estabilidad en 3 ciclos de reacción de 17 días, llegando a valores de conversión del 86% para el segundo reuso del catalizador.



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I

Introducción

1.1. EL AGUA EN EL MUNDO: UN RECURSO CADA VEZ MÁS ESCASO

Este apartado muestra los datos más relevantes referentes al agua en la tierra para dar una visión global del estrés hídrico en la tierra y entender por qué es importante el tratamiento de las aguas residuales para la eliminación de los contaminantes que contienen, así como una gestión circular del agua.

1.1.1. DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN LA TIERRA

El agua es la esencia de la vida. El agua potable y su saneamiento son reconocidos como derechos humanos básicos, dado que son indispensables para mantener medios de vida saludables y son primordiales para sustentar la dignidad de todos los seres humanos [1].

El agua es una componente esencial de las economías nacionales y locales. Además, es necesaria para crear y preservar los puestos de trabajo en todos los sectores de la economía. La mitad de la mano de obra mundial está empleada en ocho sectores que dependen del agua y de los recursos naturales: agricultura, bosques, pesca, energía, producción con uso intensivo de recursos, reciclaje, construcción y transportes [2].

La superficie terrestre está cubierta por un 70% de agua. Sin embargo, del agua total que se encuentra en la tierra, solamente un 2,5% es agua dulce y esta se encuentra en diversas formas, Figura 1.1 [3]. Se puede apreciar que del agua dulce casi un 69% está en los glaciares y capas de hielo, mientras que del agua dulce en la superficie casi un 70% es hielo molido y permafrost. Además, la distribución y disponibilidad a través del tiempo y el espacio de los recursos de agua dulce vienen determinadas a través de un ciclo continuo de evaporación, precipitación y escurrimiento (comúnmente conocido como el ciclo del agua) permitiendo la renovación de los recursos de agua [2].

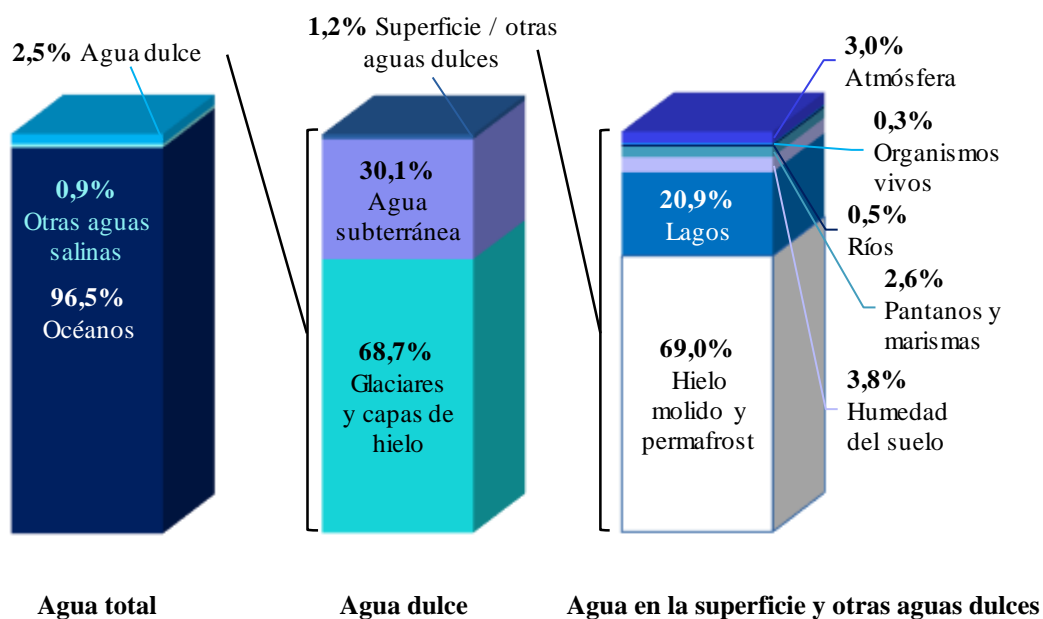


Figura 1.1. Distribución de los recursos hídricos mundiales (adaptado de [3]).

La extracción de agua se define como el agua dulce extraída de fuentes de agua renovables (aguas subterráneas o superficiales, como ríos o lagos), ya sea de forma permanente o temporal, y utilizada para fines agrícolas, industriales o municipales (usos domésticos) [4,5]. La mayor parte del agua extraída utilizada es posteriormente devuelta al medio ambiente, después de un cierto tiempo. La calidad del agua de retorno puede haber cambiado durante el uso. Las extracciones de agua por sectores son aproximadamente: el 69% para agricultura, el 19% para industria y el 12% para usos domésticos [5]. Sin embargo, estos porcentajes varían en función de cada continente y país, Figura 1.2, siendo, por ejemplo, la extracción en Europa de 21% usos domésticos, 54% industrial y 25% agrícola.

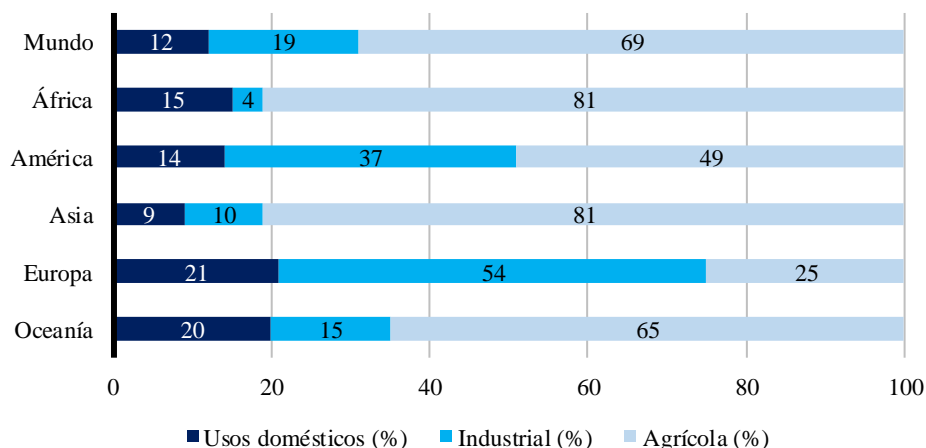


Figura 1.2. Proporciones de extracción de agua por continentes y sectores en 2016 (*adaptado de [5]*).

1.1.2. ESTRÉS HÍDRICO, POBLACIÓN, PROYECCIONES A 2040 Y AGENDA 2030

La escasez de agua surge de una combinación de la variabilidad hidrológica y el alto uso humano, que puede, en parte, ser mitigada por la infraestructura de almacenamiento [2].

El estrés hídrico puede estar causado por: el clima, la población y las extracciones de agua. La escasez de agua es más extrema que el estrés hídrico y se produce cuando la demanda de agua supera los recursos hídricos internos [4]. Hay diferentes formas de definir y medir el estrés hídrico [2]. El estrés hídrico físico se define aquí como la proporción del total de agua dulce extraída anualmente por todos los sectores principales, incluidos los requisitos ambientales de agua, respecto a la cantidad total de recursos renovables de agua dulce, y se expresa en porcentaje [1]. Se pueden definir diferentes categorías de estrés [2,6]:

- <10% = estrés hídrico bajo
- 10-20% = estrés hídrico bajo a medio
- 20-40% = estrés hídrico medio a alto < > 1700 m³ per cápita al año
- 40-80% = estrés hídrico alto o crónica < > 1000 m³ per cápita al año
- >80% = estrés hídrico extremadamente alto, escasez de agua < > 500 m³ per cápita al año

Otro indicador de estrés hídrico es el agua renovable per cápita al año, donde se utilizan los valores máximos para distinguir entre diferentes niveles de estrés hídrico [6]. Este está directamente relacionado con la población en la tierra, ya que hace uso del agua. Actualmente, sobre la tierra en 2020 existen 7700 millones de habitantes en el planeta. Según las proyecciones de las Naciones Unidas con un intervalo de predicción del 95%, en 2025 habría 8.000 millones, en 2050 habría 9700 millones y 11000 millones de personas en el año 2100 [1,7]. Además, en función de la población y la evolución en los últimos años en el consumo de agua se ha observado que la demanda de agua de uso doméstico aumentó más de un 600% en el intervalo de 1960 a 2014, mientras que la demanda de agua

de uso industrial aumentó en cerca de un 300% [8]. Asimismo, el uso global de agua se ha multiplicado por seis en los últimos 100 años y las extracciones de agua dulce han aumentado a nivel mundial en un 1% anual desde los años 80, debido al crecimiento demográfico, al desarrollo económico y al cambio en los patrones de consumo [2,9]. Así, se han podido estimar las extracciones y consumo mundiales, a partir de datos acumulados hasta 2014, para 2025 y 2040 [1,10], Figura 1.3.

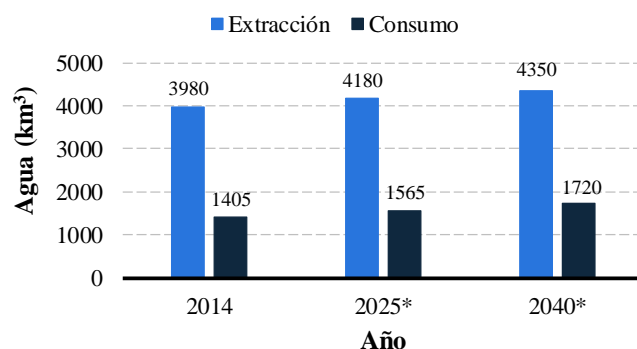


Figura 1.3. Extracción y consumo de agua mundial proyectado de 2014 a 2040 (*adaptado de [1,10]*).

El cambio climático afectará la disponibilidad, calidad y cantidad de agua para las necesidades humanas básicas [9]. Dado que el ciclo del agua es impulsado principalmente por el clima, se espera que el aumento de la variabilidad en los patrones de precipitación y evaporación provocados por el cambio climático exacerben las variaciones espaciales y temporales de la oferta y la demanda de agua [2]. Actualmente, un cuarto de la población se enfrenta a escasez de agua en 2020 [8], es decir, más de 2000 millones de personas viven en países que sufren una fuerte escasez de agua, y aproximadamente 4000 millones de personas padecen una grave escasez de agua durante al menos un mes al año. Los niveles de escasez seguirán aumentando a medida que crezca la demanda de agua y se intensifiquen los efectos del cambio climático [1]. Se estima que para 2025 sean 3500 millones de personas las que sufran escasez de agua [8] y para 2050 más del 40% de la población mundial vivan bajo un estrés hídrico severo [9]. Mediante el proyecto *Acueducto* del instituto de recursos del mundo se ha podido estimar el estrés hídrico por países para el 2040, entendido como la razón de extracciones a suministro, es decir, a fuentes renovables de agua dulce [11], Figura 1.4.

La calidad del agua se verá afectada negativamente por el aumento de sus temperaturas, la menor cantidad de oxígeno disuelto y, por consiguiente, la menor capacidad de autodepuración de los depósitos de agua dulce. Las inundaciones y una mayor concentración de contaminantes durante las sequías aumentarán el riesgo de contaminación del agua, así como de patógenos en ella [9].

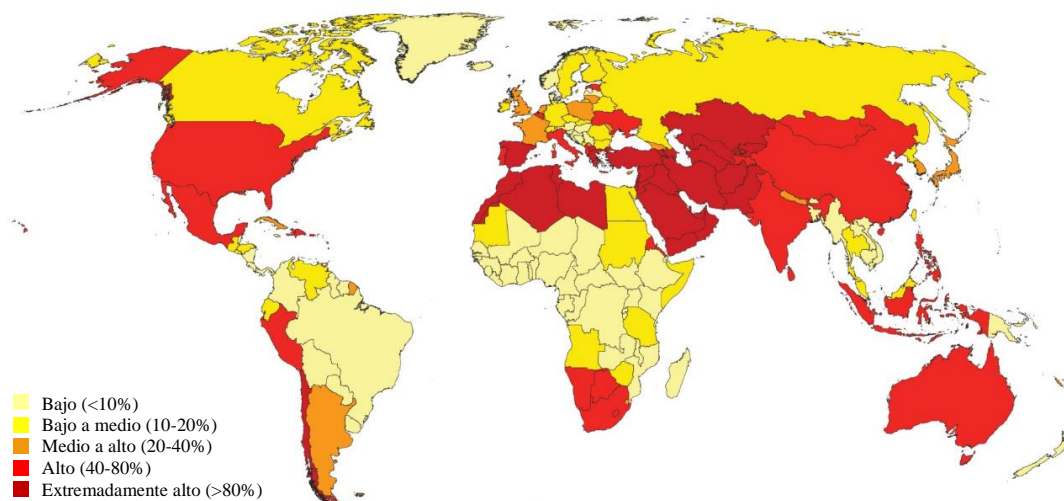


Figura 1.4. Clasificación del estrés hídrico por países proyectado a 2040 (*adaptado de [11]*).

El 25 de septiembre de 2015, 193 estados miembros de la Asamblea General de las Naciones Unidas adoptaron la *Agenda 2030* para el desarrollo sostenible con un conjunto de objetivos para poner fin a la pobreza, proteger el medio ambiente y garantizar la prosperidad para todos. El proyecto incluye 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), cada uno con metas específicas a alcanzar en un período de 15 años, siendo uno de ellos el agua limpia y su saneamiento. Los ODS, que están interrelacionados y son indivisibles, se basan en los progresos y lecciones aprendidas de los Objetivos de Desarrollo del Milenio (2000-2015) [12].

1.1.3. GENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES Y LEY DE LAS 5R

La mayoría de las actividades humanas que utilizan agua generan aguas residuales. A medida que crece la demanda global de agua, el volumen de aguas residuales generadas y su nivel de contaminación se encuentran en constante aumento en todo el mundo [12].

Un indicador interesante para analizar cómo ha cambiado en diversos países el tratamiento de las aguas residuales desde 1960 a 2018 es el porcentaje de tratamiento de aguas residuales, que presenta las tasas de conexión de tratamiento de aguas residuales, es decir, el porcentaje de la población conectada a una planta de tratamiento de aguas residuales. “Conectado” significa realmente conectado a una planta de tratamiento de aguas residuales a través de una red pública de alcantarillado. No tiene en cuenta las instalaciones privadas independientes utilizadas en las que los sistemas públicos no son económicos [13]. En la Figura 1.5 se analizan algunos países de Europa en el intervalo de 2000 a 2018. Se puede observar que España trató un 88,3% de sus aguas residuales en 2016, mientras que Francia registró un 81% en 2018, Países Bajos un 99,5% en 2018, Luxemburgo un 98,6% en 2017 y Portugal un 91,8% en 2017. Se aprecia que algunos países evolucionaron de forma significativa en los últimos años. Sin embargo, se debe seguir trabajando en ello para

hacer frente a la escasez de agua. En promedio, los países de ingresos altos tratan cerca del 70% de las aguas residuales municipales e industriales que generan. Este promedio cae a un 38% en los países de ingresos medios-altos y a un 28% en los países de ingresos medios-bajos. En los países de ingresos bajos solo el 8% recibe algún tratamiento. Estas estimaciones sustentan la aproximación que se cita comúnmente de que en el mundo más del 80% de las aguas residuales son vertidas sin tratamiento alguno [12].

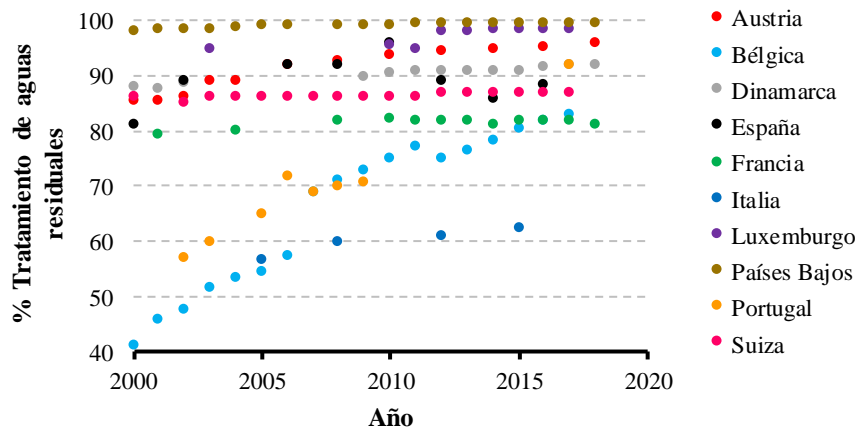


Figura 1.5. Porcentajes de tratamiento de aguas residuales en algunos países de Europa (*adaptado de* [13]).

Los flujos de aguas residuales son tan variados como sus fuentes y los tipos de componentes que contienen, siendo estos últimos una función de los primeros. Las aguas residuales no recolectadas, y todos sus componentes, terminan en el medio acuático. Esto también ocurre con las aguas residuales que se recogen y se eliminan sin tratamiento, cuya proporción, en algunos casos, puede ser considerable [12].

Las empresas pueden adoptar la gestión circular del agua, al prepararse para posibles riesgos de escasez de agua, donde el uso del agua cambia de un proceso lineal con creciente contaminación (convirtiéndose en aguas residuales) a uno circular, donde el agua recircula y vuelve a moverse para su uso continuo. La gestión circular del agua se caracteriza por el enfoque 5R: reducir, reutilizar, reciclar, restaurar y recuperar [9,14], Figura 1.6. Es por ello que el tratamiento de las aguas residuales se hace fundamental para una buena gestión del agua y su devolución a las fuentes de donde se extrajo con una calidad adecuada.

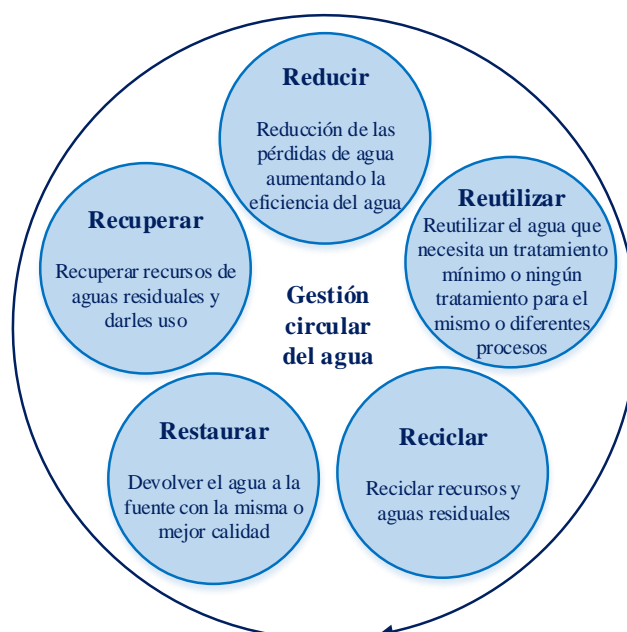


Figura 1.6. Ley de las 5R (adaptado de [9,14]).

1.2. LEGISLACIÓN APLICADA A LAS AGUAS

El agua es un recurso natural que debe protegerse frente a los malos usos y derroches, dado que cada vez más está escaseando para mucha mayor parte de la población del planeta. Se entiende por contaminación de las aguas, “la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica” [15].

El origen de la protección ambiental es bastante reciente en la historia. Fue a mediados del siglo XX cuando se dieron los primeros pasos hacia la defensa del medio ambiente con las Conferencias de las Naciones Unidas. En 1967 se aprobó la primera Directiva de carácter ambiental [16,17].

1.2.1. LEGISLACIÓN ANTES DE LA INCORPORACIÓN A ESPAÑA EN LA UNIÓN EUROPEA

En España, la primera ley relativa a temas de agua, fue la Ley de 1879, cuyos principios básicos se basaron en la Ley de 1866, que nunca llegó a entrar en vigor, en la que se estableció que todas las corrientes naturales, cauces y riberas de ríos eran de dominio público [18,19]. Sin embargo, no se especificó el dominio de las aguas subterráneas que siguieron perteneciendo al dueño del terreno en donde se alumbraran hasta su modificación no retroactiva de la Ley de Aguas 29/1985, en la que se expuso que las aguas superficiales y subterráneas se encuentran íntimamente relacionadas [20]. Con esta ley se habló por primera vez de un Plan Hidrológico Nacional (artículo 43) dentro de una ley de aguas y de

ayudas para la implantación de sistemas de reutilización de las aguas residuales y actividades de investigación en estas materias, así como también ayudas para quienes procedieran a la depuración de las aguas residuales (artículo 102).

Previo a la entrada de España a la Unión Europea (UE), esta ya tenía leyes en temas de agua: Directiva 75/440/CEE [21], sobre calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los estados miembros; Directiva 76/160/CEE [22], de la calidad de las aguas de baño derogada a partir de 2014 por la Directiva 2006/7/CE [23]; Directiva 76/464/CEE [24], de la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad Económica Europea; y Directiva 78/659/CEE [25], tratando la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces,...

1.2.2. LEGISLACIÓN DESPUÉS DE LA INCORPORACIÓN DE ESPAÑA A LA UNIÓN EUROPEA

A raíz de la incorporación de España a la Unión Europea en 1986, se fueron aprobando leyes nacionales a partir de las europeas para seguir la misma línea o incluso ser más restrictivas en algunos ámbitos de aplicación. La Directiva 91/271/CE sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas se transpuso al Real Decreto-Ley 11/1995, completándose con el Real Decreto 509/1996, para adoptar las medidas necesarias para asegurar que las aguas residuales urbanas fueran tratadas correctamente antes de su vertido para la protección del medio ambiente [26–28]. En esta directiva europea se definió por primera vez el concepto de aguas residuales urbanas e industriales, así como los sistemas de recogida, tratamiento y vertido de las aguas residuales urbanas, que mediante la Decisión 93/481/CE se obligó a informar periódicamente sobre el desarrollo de estos sistemas con unos modelos de presentación de la información [29].

Se consideraban: aguas residuales urbanas “las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de escorrentía”; aguas residuales domésticas “las aguas residuales procedentes de zonas de vivienda y de servicios y generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas”; y aguas residuales industriales “todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no fueran aguas residuales domésticas, ni aguas de correntía pluvial” [26,29]. La Directiva 98/15/CE modificaba la Directiva 91/271/CE y a nivel nacional el Real Decreto 509/1996 se cambió con el Real Decreto 2116/1998 por el que se establecían las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas [28,30–32].

La Ley 16/2002 transponía a nivel básico la Directiva 96/61/CE [33,34] para la prevención y control integrados de la contaminación. La ley tenía por ámbito de aplicación las actividades industriales y formulaba una lista de 13 sustancias contaminantes en la

atmósfera y 12 en el agua que se tomarían obligatoriamente en consideración si fueran pertinentes para fijar valores límite de emisiones. El Reglamento de esta fue aprobada en el Real Decreto 815/2013 [35].

El Real Decreto Legislativo 1/2001 hablaba por primera vez de la reutilización de las aguas depuradas, mientras que el Real Decreto 1620/2007 hacía una modificación del anterior estableciendo criterios de calidad como valores máximos admisibles de ciertos parámetros para hacer posible la reutilización [15,36]. De tal forma, que si un agua regenerada estaba destinada a varios usos serían de aplicación los valores más exigentes de los usos previstos [36].

Por otra parte, el Real Decreto 140/2003 transponía la Directiva 98/83/CE en la que estableció los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano [37,38]. Se establecieron concentraciones máximas admisibles de organismos biológicos, como bacterias, y de compuestos como metales, plaguicidas e hidrocarburos aromáticos policíclicos, además de explicar cómo realizar su medida. Algunos compuestos, como el mercurio, el plomo y el benceno se han estudiado durante muchos años y/o se han incluido en la lista de sustancias prioritarias, posteriormente en la Directiva Marco del Agua.

1.2.3. DIRECTIVA 2000/60/CE – DIRECTIVA MARCO DEL AGUA

La Directiva 2000/60/CE, también conocida como Directiva Marco del Agua (DMA), nació como respuesta a la necesidad de unificar las actuaciones en materia de gestión de agua en la Unión Europea [39]. Su objetivo era prevenir y reducir la contaminación, fomentar un uso sostenible del agua, proteger el medio acuático, mejorar la situación de los ecosistemas acuáticos y paliar los efectos de las inundaciones y las sequías. La transposición de la Directiva 2000/60/CE en España se realizó mediante la Ley 62/2003 en su artículo 129 [40]. La Directiva Marco del Agua se complementa con otras leyes europeas más específicas [23,26,38,41–46]:

- Directiva sobre normas de calidad ambiental (Directiva 2008/105/CE),
- Directiva marco sobre la estrategia marina (Directiva 2008/56/CE),
- Directiva sobre inundaciones (Directiva 2007/60/CE),
- Directiva de aguas superficiales (Directiva 2006/44/CE y 2006/11/CE),
- Directiva para la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro (Directiva 2006/118/CE),
- Directiva de aguas de baño (Directiva 2006/7/CE),
- Directiva de agua potable (Directiva 98/83/CE),
- Directiva sobre aguas residuales urbanas (Directiva 91/271/CE) y
- Directiva sobre nitratos (Directiva 91/676/CEE).

La Directiva definía unos plazos concretos, con 2015 como año límite en el que todas las aguas europeas debían estar en buenas condiciones. Sin embargo, según uno de

los últimos informes emitidos en 2018 por la Agencia Ambiental Europea solo el 40% de las masas de agua de los ríos, lagos, humedales o acuíferos presentó un buen estado ecológico durante el periodo de seguimiento 2010-2015. En el informe de aplicación anterior publicado en 2015, España ya recibió 37 recomendaciones para mejorar su gestión del agua, siendo el país con mayor número de indicaciones por parte de las instituciones europeas [47]. Los estados miembros de la Unión Europea se encuentran actualmente en su segundo ciclo de seguimiento y notificación (2016-2021) con arreglo a la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea [48,49]. Pero queda aún un largo camino para mejorar y conseguir los objetivos.

Mediante la Decisión 2455/2001/CE se establecía la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (algunas de ellas identificadas como peligrosas), con un número de 33 sustancias o grupos de sustancias que eran prioritarias a escala de la Unión para incluirlas en el anexo X de la Directiva 2000/60/CE, hasta entonces no enumeradas [50]. En la Directiva Marco del Agua se proponía que se revisase esta lista cada cuatro años y se presentaran los resultados.

La lista de la Directiva 2008/105/CE (la misma que la de la Directiva Marco del Agua) se vio modificada y ampliada por la Directiva 2013/39/UE, en la que se contemplaban 45 sustancias (21 de ellas consideradas peligrosas), de las cuales de la 34 a la 45 fueron las nuevas incorporaciones [51,52]. Sin embargo, existe una cantidad numerosa de compuestos no incluidos en lista de prioritarios y perjudiciales para el medio ambiente y los seres vivos, que son los contaminantes emergentes.

1.3. CONTAMINANTES EMERGENTES

Los contaminantes emergentes se definen por primera vez en la Directiva 2013/39/UE, como aquellos que en la actualidad no están incluidos en los programas de seguimiento sistemático de la Unión Europea, pero que suponen un importante riesgo, lo cual exige su regulación, dependiendo de sus posibles efectos ecotoxicológicos y toxicológicos, y de sus niveles en el medio acuático [52]. Su presencia en el medio ambiente no es nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de los mismos, que ha ido aumentando y, es por eso que, se ha convertido en una de las líneas prioritarias de investigación para la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia Europea de Medio Ambiente y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency - EPA*) [53–55]. La evolución de la preocupación mundial por los compuestos emergentes a lo largo de la historia se resume en la Tabla 1.1 [56].

Estos compuestos están muy poco o nada investigados debido a la escasez o ausencia de datos ambientales y a la falta de métodos analíticos. Los contaminantes

emergentes tienen una serie de características clave para que se hayan puesto en el punto de mira de organizaciones importantes. Estas son: bioacumulables; muy persistentes en el medio; y tienen una gran capacidad de transformación, generando productos intermedios, como son los metabolitos, que en muchas ocasiones son más tóxicos que los compuestos de partida y que pueden llevar un riesgo para la salud humana y el medio ambiente [53–55]. Además, estos contaminantes pueden tener baja toxicidad aguda, pero causar importantes efectos negativos en la reproducción a niveles muy bajos de exposición. Al mismo tiempo, los efectos de exposición de los organismos acuáticos durante las primeras etapas de la vida pueden no observarse hasta la edad adulta. Asimismo, los criterios de valoración de las pruebas de toxicidad tradicionales pueden no ser lo suficientemente completas para la detección de estos productos químicos en los organismos [57].

Tabla 1.1. Historia de la preocupación mundial sobre la contaminación emergente [56].

Años	Compuestos
1970-1980	Metales y compuestos organometálicos, trihalometanos (THMs), hidrocarburos aromáticos policíclicos, plaguicidas (diclorodifeniltricloroetano y metabolitos)
1980-1990	Dioxanos, metabolitos de los detergentes, plaguicidas, fitosanitarios
1990-2000	Fármacos, disruptores endocrinos, polibromo difenil éteres, derivados del ácido perfluorooctanóico (teflón)
2000-2010	Subproductos de la desinfección de aguas (THMs), nuevos fármacos y sus metabolitos, drogas de abuso, productos de higiene personal, cosméticos
2010-2013	Microplásticos y nuevos medicamentos
2013-...	Nuevos disruptores endocrinos, nuevos medicamentos y fármacos, nuevos subproductos de desinfección de aguas (ácidos haloacéticos, halonitrilos), patógenos microbianos ligados a fenómenos migratorios

Existen diversas clasificaciones de los contaminantes emergentes según: la familia del tipo de compuestos a la que pertenecen, los problemas que generan en el ser humano, la estructura química que tienen, o los usos que se les dan [56,58–60]. Una posible clasificación es la que se detalla en la Tabla 1.2. Algunos de los contaminantes de la Tabla 1.2, muy pocos, están regulados en el Real Decreto 817/2015 (anexo IV) y en el Reglamento europeo E-PRTR [56,61].

En 2013 fue cuando se habló por primera vez de una lista de observación en la Directiva 2013/39/UE, con el fin de estudiar los contaminantes emergentes no incluidos en la lista de sustancias prioritarias y cuyas consecuencias en los seres vivos y medio ambiente se desconocían [52]. La duración de un período de seguimiento continuado de la lista de observación para cualquier sustancia individual no superaría los cuatro años y la primera lista salió en la Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 con 10 sustancias, siendo el diclofenaco una de ellas [62]. En 2018 dicha lista se actualizó en la Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 con 8 sustancias, estando la ciprofloxacina entre ellas [63], que en 2020 volvieron a incluir en la misma lista en la Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161 [64].

Diversos estudios han demostrado que estos contaminantes emergentes están presentes en: aguas residuales, ríos, arroyos, aguas subterráneas y entornos marinos [65]. A los contaminantes emergentes también se les llaman microcontaminantes debido a que se encuentran en concentraciones entre $\mu\text{g L}^{-1}$ y ng L^{-1} [66–68]. La mejora en la sensibilidad de los métodos analíticos para la medición de estos productos químicos en concentraciones tan bajas ha permitido detectar estos compuestos en las aguas residuales, fuentes de agua y aguas potables, principalmente.

Tabla 1.2. Clasificación de los contaminantes emergentes.

Uso	Ejemplos de compuestos
Aditivos de la gasolina	Metil-t-butil éter
Aditivos y productos industriales	AEDT, sulfonatos aromáticos, bisfenol A, nanomateriales
Anticonceptivos y esteroides y hormonas	Estrona, estriol, estradiol, dietilbestrol, 17-alfa-etinilestradiol, 17-beta-estradiol
Antisépticos	Triclosan, clorofeno
Botellas, bolsas, cuerdas, etc (microplásticos)	Polietileno, polipropileno, poliestireno
Desinfección	Yodo, bromatos
Detergentes (surfactantes) y metabolitos	Alquilfenoles, alquilbenceno lineales
Drogas ilegales o de abuso	Cocaína, éxtasis, etc.
Fármacos	Naproxeno, ciprofloxacina, eritromicina, aspirina, ibuprofeno, diclofenaco y aceclofenaco, diazepam, propranolol, codeína, paracetamol, amoxicilina, hidroclorothiazida
Patógenos	Enterovirus (virus), mycobacterium avium (bacterias), microsporidia (protozoos), cándida (hongos), dracuculus medinensis (helminetos), toxinas de algas
Perfumes	Benzofenona
Plaguicidas, repelentes	Cipermetrina, atrazina, N,N-dietil-toluamida, dieldrín
Productos de higiene personal	Hidrocarburos aromáticos policíclicos, parabenos
Protección solar	Oxibenzona, octinoxato, avobenzona, octisalato, octocrylene
Retardantes de llama	Difeniletil éteres polibromados, bisfenol A, tris(2-cloroetil)fosfato
Subproductos desinfección aguas	THMs, cloritos y cloratos, ácidos haloacéticos, halonitrilos, bromoaldehídos, dimetilnitrosamina
Vicio (compuestos “estilo de vida”)	Nicotina, cafeína

Hay que destacar que existen ciertos contaminantes emergentes que actúan como disruptores endocrinos. Estos compuestos se caracterizan porque alteran las funciones normales de las hormonas y producen una serie de efectos negativos sobre la salud [57]. Estas sustancias y sus metabolitos pueden tener distintas rutas de transporte en la introducción al medio ambiente, Figura 1.7. La principal fuente de entrada de estos compuestos en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, aunque también cabe destacar el papel de la agricultura y ganadería como fuentes de contaminación difusa de pesticidas y antibióticos, respectivamente. Por ejemplo, cuando un paciente, ya sea en el hospital o en casa se toma un fármaco a través de su excreción se transporta a una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) para ser tratada. Otra vía de entrada de

contaminantes emergentes podría ser por medio de residuos agrícolas, incluido el estiércol del ganado. Además, algunos compuestos farmacéuticos llegan a las fuentes de agua a través de los efluentes de instalaciones de fabricación o producción insuficientemente controlados, principalmente los relacionados con los medicamentos genéricos, ya que la EDAR convencional no tiene la capacidad de tratar estos compuestos y salen igual que entraron. Así, es como un contaminante emergente termina en las aguas superficiales y subterráneas. Estas vuelven al principio del ciclo y son ingeridas por los humanos de nuevo [54,55,69].

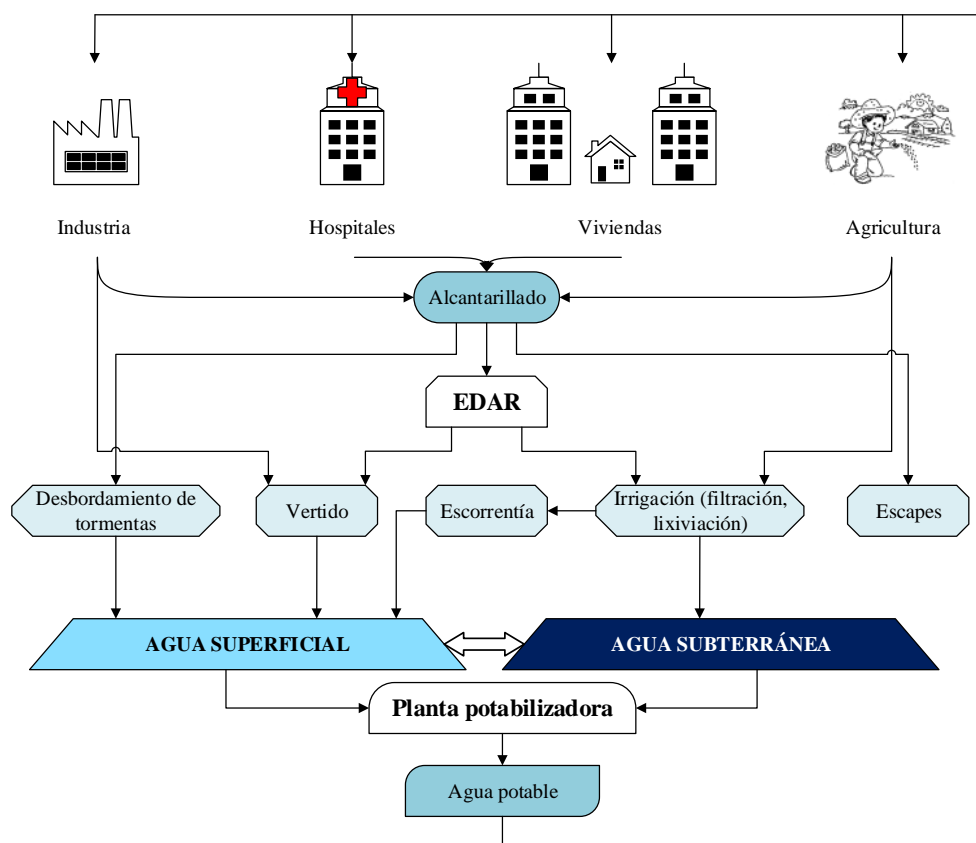


Figura 1.7. Vías de entrada de contaminantes emergentes.

1.3.1. BISFENOL A: DISRUPTOR ENDOCRINO

El bisfenol A (BPA), 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol o 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, es un compuesto orgánico formado por dos anillos fenólicos, $C_{15}H_{16}O_2$, Figura 1.8. Se trata de una sustancia química, n° CAS 80-05-7, de alto volumen de producción (> 5 Mt/año) ampliamente utilizada en la fabricación de plásticos de policarbonato y resinas epoxi empleadas en casi todas las industrias [70–72]. El policarbonato en concreto es un plástico rígido transparente de alto rendimiento, usado para hacer recipientes de alimentos, como botellas, platos y tazas; mientras que las resinas epoxi se usan para hacer revestimientos protectores en recipientes de alimentos y bebidas.

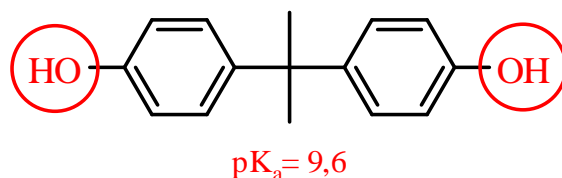


Figura 1.8. Molécula de bisfenol A y valor de pK_a .

El bisfenol A también se puede encontrar en chupetes, tetinas para biberones, latas de conservas, refrescos y en el policloruro de vinilo. Por otro lado, también se emplea en la síntesis de productos como pinturas con base epoxi, equipación deportiva de plástico, dispositivos médicos, revestimientos de superficies, tintas de impresión, productos sanitarios, selladores dentales, algunos juguetes y materiales retardantes de llama, es decir, todos productos no relacionados con la alimentación. Además, el bisfenol A se emplea de forma generalizada en el papel térmico usado habitualmente en los recibos de caja registradora [73,74].

El bisfenol A puede migrar en cantidades pequeñas a alimentos y bebidas contenidas en estos recipientes, sobre todo, al no hacer uso correcto de ellos. Los seres humanos parecen estar expuestos a través de diferentes vías: alimentos, a través de la migración de los revestimientos de los envases; bebidas, también por los revestimientos o por contaminación; y ambiental, por el polvo en suspensión y cosméticos [70,73]. La migración se define como el fenómeno que ocurre cuando las sustancias químicas presentes en un polímero migran a la superficie de este o a un medio en contacto con el polímero.

En la Tabla 1.3 se encuentran las propiedades fisicoquímicas clave que caracterizan al bisfenol A. La dosis letal media (*Lethal Dose - LD₅₀*) oral en ratas se estima en 3250 mg kg⁻¹ [75–77]. En la Figura 1.9 se muestra el diagrama de especiación de la molécula de bisfenol A, encontrándose en su forma neutra a un pH de 9,6.

Tabla 1.3. Propiedades fisicoquímicas del bisfenol A.

Masa molar, g mol ⁻¹	Solubilidad, mg L ⁻¹	pK_a	log K_{ow}	T_{eb} , °C a 1 atm	P_v , Pa a 25°C	$T_{autoignición}$, °C
228,29	120-300	9,6	3,32	360,5	5,3 10 ⁻⁶	532

El número de publicaciones sobre bisfenol A ha pasado de 832 en 1997 a 3286 en 2020 [78]. Se sabe por estudios con animales que el bisfenol A es un tóxico sistémico, reproductivo [79,80] y del desarrollo [81]; y es débilmente estrogénico, es decir, que produce o induce a la formación de estrógenos. Existen dudas sobre su potencial impacto, particularmente en la salud de los niños y el medio ambiente. Los estudios que emplean pruebas de toxicidad estandarizadas que se utilizan a nivel mundial para la toma de decisiones regulatorias indican que los niveles de bisfenol A en los seres humanos y el medio ambiente están por debajo de los niveles para producir efectos adversos. Sin

embargo, resultados de estudios recientes que usan los enfoques novedosos de dosis bajas y examinan por diferentes criterios las transformaciones en los animales observaron efectos sutiles en animales de laboratorio incluso a concentraciones muy bajas. Algunos de estos estudios preocupan para el medio ambiente porque las concentraciones identificadas con efectos son similares a algunos niveles ambientales actuales a los que pueden estar expuestos los organismos acuáticos sensibles [70,82].

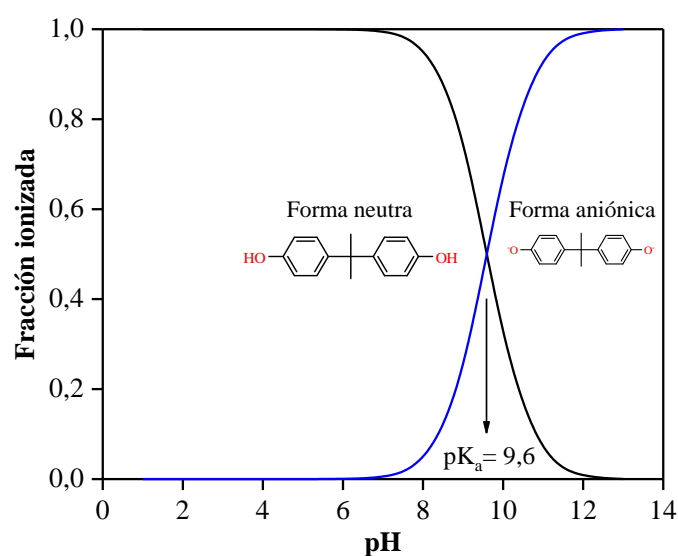


Figura 1.9. Diagrama de especiación del bisfenol A.

Además, este compuesto emergente es reconocido como disruptor endocrino [83]. Los disruptores endocrinos pueden producir efectos adversos como: malformaciones del desarrollo, interferencia en la reproducción, mayor riesgo de cáncer y alteraciones en la función del sistema inmunológico y nervioso. La alteración del sistema endocrino puede ocurrir de varias formas. Algunas sustancias químicas imitan una hormona natural, engañando al cuerpo para que responda en exceso al estímulo o respondiendo en momentos inapropiados. Otros disruptores endocrinos bloquean los efectos de una hormona de ciertos receptores, mientras que otros estimulan o inhiben directamente el sistema endocrino y causan sobreproducción o subproducción de hormonas [84].

En el caso concreto del bisfenol A puede causar: infertilidad [79], cáncer, malformaciones genitourinarias [71], endometriosis [85]. Además, altera el sistema endocrino del páncreas y la homeostasis de la glucosa en sangre, ya que provoca un descenso de los receptores que, desde el hígado, los músculos o el tejido adiposo, captan la insulina, mientras que el páncreas interpreta que su insulina no sirve para metabolizar la glucosa y dispara su producción, generando la diabetes de tipo II [83,86]. En dosis altas también puede provocar efectos adversos en el riñón [73,87]. Por otra parte, el bisfenol A imita la estructura y función de la hormona estradiol uniéndose y activando el mismo

receptor de estrógeno que la hormona natural [80]. Asimismo, puede contribuir a la obesidad [71] y producir cardiopatías [88].

Debido a la cantidad de problemas que puede producir este compuesto, queda demostrado que es importante su prohibición y, por eso, a lo largo de la historia diversos países en Europa han adoptado medidas para ello, Tabla 1.4. El bisfenol A fue evaluado por primera vez por el Comité Científico de Alimentos (*Scientific Committee on Food - SCF*) para su uso en plásticos y artículos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios y estableció una ingesta diaria tolerable (*TDI*) de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal [89]. Este comité SCF, formado por científicos independientes, fue creado en noviembre de 1974, y transferido a la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (*European Food Safety Authority - EFSA*) en mayo de 2003. Así, se establecieron límites de migración para este compuesto a lo largo de los años mediante diferentes directivas europeas. Además de los datos incluidos en la Tabla 1.4, en el 2018 el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos (REACH) introdujo al bisfenol A en su Anexo XVII en la lista de sustancias restringidas con el objetivo de que el papel térmico contuviera bisfenol A en una cantidad igual o inferior al 0,02% en peso después del 2 de enero de 2020.

Últimamente, la REACH publicó el 7 de abril de 2020 un informe donde el bisfenol S (BPS: 4,4'-dihidroxidifenil sulfona) está actualmente autorizado para su uso como monómero en materiales plásticos en contacto con alimentos con un límite de migración específico (*LME*) de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ de alimento y es una posible alternativa al bisfenol A [90]. Sin embargo, como se puede ver en la Tabla 1.4 solo Francia ha adoptado una prohibición completa en el manejo de bisfenol A [73,74,89,91–95]. En Canadá la *TDI* se sitúa en los $25 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso por día, mientras que, en Estados Unidos, la Administración de Alimentos y Medicamentos la mantiene en $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso por día.

En España la ley que regula el uso de bisfenol A para aditivos y otras sustancias de partida que se pueden utilizar en la fabricación de materiales poliméricos es el Real Decreto 847/2011 en su Anexo I con un *LME* = $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$, excepto en la fabricación de biberones de policarbonato para niños [91].

El número de publicaciones de BPA, como se ha comentado antes, ha aumentado, y, por continentes, estas han sido mayoritariamente llevadas a cabo en Europa y Asia desde 1998 a 2014 para la detección de BPA en el agua superficial, efluentes, sedimentos y suelos, biosólidos, aire y vida salvaje, incluyendo mamíferos, aves, peces, reptiles, anfibios, invertebrados y plancton [96]. En la Tabla 1.5 aparecen algunos ejemplos por países de las concentraciones que se pueden encontrar de BPA en diferentes matrices de agua. Se observa que los tratamientos convencionales de las EDAR son insuficientes para la eliminación de este compuesto del agua, habiéndose encontrado entre valores de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , y la no eliminación del BPA repercute a otros ecosistemas. Es así como se puede hallar el BPA en otros recursos hídricos, dado que se mezclan con las aguas de EDAR.

Tabla 1.4. Normativas respecto al bisfenol A y su límite de migración en países de Europa.

Año	Región	Normativa	Concepto	Limitación
1984	Europa	SCF	Evaluado para uso en plásticos y artículos en contacto con alimentos	$TDI = 0,05 \text{ mg kg}^{-1} \text{ de peso día}^{-1}$
1990	Europa	Directiva 90/128/EEC	Anexo II: Sección A - Lista de monómeros autorizados	$LME^1 = 3 \text{ mg kg}^{-1}$
2002	Europa	Directiva 2002/72/CE	Anexo II: Sección A - Lista de monómeros autorizados	$LME = 3 \text{ mg kg}^{-1}$
2004	Europa	Directiva 2004/19/CE	Anexo I: modificación 2002/72/CE	$LME(T) = 0,6 \text{ mg kg}^{-1}$
2007	Noruega	LOV-1976-06-11 nr 79	Inclusión en la lista de sustancias prioritarias	-
2009	Europa	Reglamento 1223/2009CE	Anexo II: Lista de sustancias prohibidas en productos cosméticos	-
2010	Dinamarca	BEK nr 579	Prohibición BPA para artículos en contacto con alimentos (0-3 años)	-
2011	Europa	Directiva 2011/8 Regl.321/2011	Prohibición fabricación de biberones policarbonato para 0-1 año	$LME(T) = 0,6 \text{ mg kg}^{-1}$
2011	Austria	BGBI. II Nr. 327/2011 y 429	Prohibición chupetes y mordedores e inclusión lista dañina fertilidad	-
2012	Bélgica	Moniteur Belge 24 sept 2012	Prohibición comercio y fabricación envases alimenticios (0-3 años)	-
2012	Francia	LOI n° 2012-1442	Suspensión de fabricación, importación, exportación embalaje uso alimentario	-
2013	Suecia	SFS 2012: 991	Prohibición barnices, productos envasados alimenticios (0-3 años)	-
2014	Europa	Directiva 2014/81/UE	Valor límite en juguetes para niños 36 meses máx. o para la boca	$LME = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$
2015	Europa	EFSA	Estudios en animales riesgos en: riñón, hígado y glándulas mamarias	$TDI = 4 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ de peso día}^{-1}$
2017	Europa	Directiva 2017/898/UE	Valor límite en juguetes para niños 36 meses máx. o para la boca	$LME = 0,04 \text{ mg L}^{-1}$
2018	Europa	Reglamento (UE) 2018/213	Migración a superficie o interior alimentos desde barnices/revestimientos	$LME = 0,05 \text{ mg kg}^{-1} \text{ alimento}$

¹ $LME(T)$: límite de migración específico total en alimentos o simuladores alimentarios, a menos que se especifique lo contrario.

Tabla 1.5. Concentración de bisfenol A en diferentes matrices de agua encontradas en el mundo.

Lugar	Matriz/Tipo de medio	Intervalo [BPA], ng L ⁻¹	Referencia
Lyon, Francia	Efluente EDAR/dulce	136-156	[96]
Tesalónica, Grecia	Efluente EDAR/dulce	14-2358	[96,97]
Estado NY, EEUU	Efluente EDAR/dulce	35,2-42,9	[98]
Eslovenia y Croacia	Efluente EDAR/dulce	44,3-2620	[99]
Austria	Efluente EDAR/dulce	26-1530	[96,100]
Ría Aveiro, Portugal	Efluente EDAR/dulce	120-461	[96,101]
Leipzig, Alemania	Efluente EDAR/dulce	341	[96,102]
Sevilla, España	Efluente EDAR/dulce	4000	[96,103]
Coyoacán, México	Efluente EDAR/dulce	20-410	[65]
Quebec, Canadá	Lodo EDAR/lodo	270-360 µg kg ⁻¹ PS ¹	[96,104]
Longtang, China	Suelo	1,11-182 µg kg ⁻¹ PS	[96,105]
China	Sedimentos/río Yangtzé	0,72-13,2 µg kg ⁻¹ PS	[96,106]
País Vasco, España	Peces/marino	31,86-177,8 ng g ⁻¹ tejido	[96,107]
Lyon, Francia	Peces/río	13,7 ng g ⁻¹ tejido	[96,108]

¹ PS: peso seco

1.3.2. COMPUESTOS FARMACÉUTICOS

De todos los contaminantes emergentes, los que posiblemente provocan mayor preocupación en los últimos años son los fármacos y, en particular, los antibióticos. Se trata de compuestos que se emplean dentro de los hogares u hospitales, e incluso, en los veterinarios para luchar contra enfermedades agudas o crónicas. Una posible clasificación por tipos de familia se puede observar en la Tabla 1.6 [56]. El consumo de fármacos en los países de la Unión Europea se estima en miles de toneladas por año, y muchos de los más usados, entre ellos los antibióticos, se emplean en cantidades similares a las de los pesticidas [54].

Tabla 1.6. Clasificación de compuestos farmacéuticos en función de la familia terapéutica.

Clase	Genérico/marcas
Antiflogísticos (analgésicos)	Aspirina, paracetamol, ibuprofeno, naproxeno
Analgésico	Paracetamol, aspirina
Antibióticos	Ciprofloxacina, sulfametoxazol, tetraciclina
Antidiabéticos	Metformina, troglitazona
Antiepilépticos	Carbamazepina, valproato de sodio
Beta-bloqueantes	Atenolol, metoprolol
Antihistamínicos	Ranitidina, cimetidina, prometazina, desloratadina
Antagonistas del calcio	Diltiazem, verapamilo
Psicotrópicos	Bupropión, sertralina
Relajantes musculares	Carisoprodol, ciclobenzaprina
Diuréticos e hipertensivos	Furosemida, hidroclorotiazida
Descongestionantes	Pseudoefedrina

A escala mundial, los fármacos más empleados son los analgésicos, los antihipertensivos y los antibióticos. La presencia de los fármacos en las aguas residuales urbanas puede ocasionar, por ejemplo, la acumulación en los lodos de las depuradoras biológicas suponiendo una restricción de estos en la aplicación agrícola o compostaje. Se ha demostrado que existen antibióticos de alta capacidad adsorbente sobre lodos como son el caso de la ciprofloxacina, la tetraciclina y el sulfametoxazol [56].

A nivel mundial se han detectado en las matrices de aguas residuales, influentes y efluentes de EDAR y en lodos la presencia de hasta 559 productos diferentes farmacéuticos. La Figura 1.10 muestra el número de fármacos diferentes detectados por país [109]. Se observa que un alto número de productos farmacéuticos detectados en una región se correlacionan con un gran número de mediciones, por ejemplo, en Canadá y China. En general, se puede establecer una relación estrecha entre las aguas residuales de efluentes de EDAR y las aguas superficiales, ya que la mayoría de las EDAR descargan directamente en aguas superficiales, como ríos y lagos. Se puede reflexionar sobre estos resultados: si los compuestos farmacéuticos se encuentran en los efluentes de las EDAR es porque estas fueron incapaces de degradarlos.

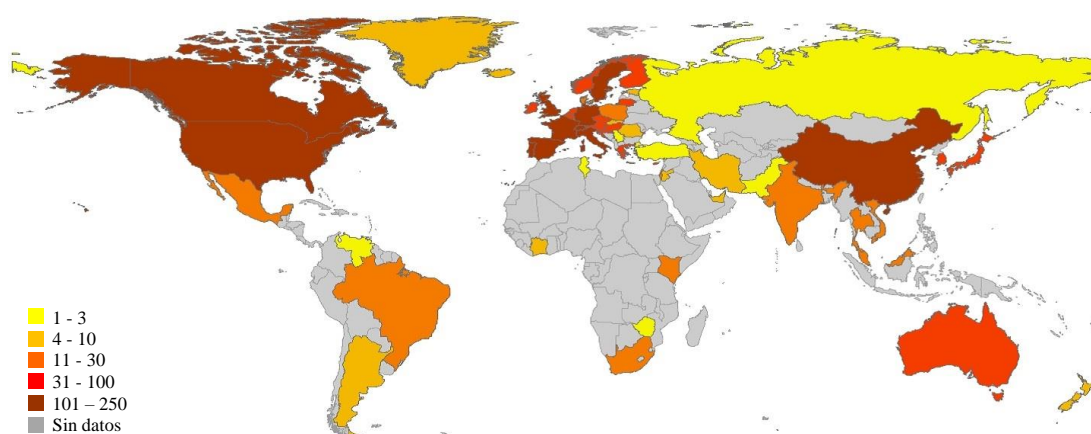


Figura 1.10. Número de fármacos diferentes detectados en aguas residuales, EDAR (influentes y efluentes) y/o lodos por país (*adaptado de* [109]).

1.3.2.1. Ciprofloxacina

La ciprofloxacina (CPF), ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinolin-3-carboxílico, con nº CAS 85721-33-1, y fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$, es un antibiótico de tipo fluoroquinolona, derivado del ácido nalidíxico, utilizado para tratar infecciones bacterianas [110–112]. Este compuesto pertenece a la segunda generación del grupo de las quinolonas, que se ha utilizado desde 1987 como inhibidor específico del ADN girasa de las bacterias [112–114]. Tiene un amplio espectro de actividad antimicrobiana frente a las bacterias gram-negativas y organismos aeróbicos gram-positivos como: *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus* y *Klebsiella*

aerogenes, debido a la presencia en el carbono-6 de flúor y piperazina en el carbono-7 de su estructura (Figura 1.11).

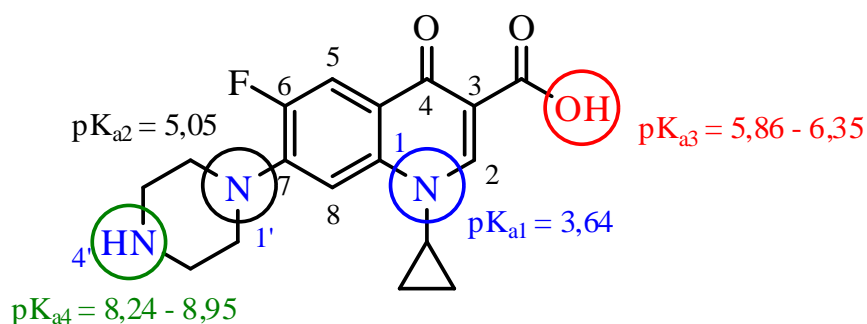


Figura 1.11. Molécula de ciprofloxacina y valores de pK_a .

La ciprofloxacina es uno de los antibióticos más utilizados para el tratamiento de una amplia gama de infecciones en humanos y animales, como, por ejemplo: infecciones complicadas del tracto urinario, infecciones óseas o articulares, fibrosis quística, prostatitis, fiebre tifoidea, shigelosis, otitis media supurativa crónica y epididimoorquitis causada por bacterias [115]. Este compuesto no está regulado en la actualidad, por lo que la preocupación por su presencia en el medio acuoso ha aumentado exponencialmente con el paso de los años.

En la Tabla 1.7 se encuentran las propiedades fisicoquímicas clave de la ciprofloxacina. La LD_{50} oral en ratas se estima en 2000 mg kg^{-1} [116]. En la Figura 1.12 se muestra el diagrama de especiación señalando los valores de pK_a y las especies que existen de ciprofloxacina en función del pH [116].

Tabla 1.7. Propiedades fisicoquímicas de la ciprofloxacina.

Masa molar, g mol^{-1}	Solubilidad, mg L^{-1}	pK_{a3} (ácido)	pK_{a4} (N)	$T_{\text{fusión}}$, $^{\circ}\text{C}$ a 1 atm	P_v , Pa a 25°C	$\log K_{ow}$
331,34	30000	6,09	8,74	256	$3,80 \cdot 10^{-11}$	0,28

En 2016, el consumo medio de antibióticos ponderado por la población de la Unión Europea en el sector de atención primaria medido en dosis diaria definida por 1000 habitantes (DHD) fue 21,9; oscilando entre 10,4 en los Países Bajos y 36,3 DHD en Grecia, mientras que en el sector hospitalario el consumo ponderado europeo fue de 2,1 DHD. Sin embargo, en 2019, el consumo de la UE fue de 18,0 DHD con un intervalo comprendido desde 8,7 en Países Bajos a 32,4 DHD en Grecia; y el correspondiente consumo medio europeo en el sector hospitalario fue de 1,8 DHD. España es el quinto país en consumo de antibióticos en la Unión Europea con un valor de 24,9 DHD en el global del sector de atención primaria y hospitalario en 2019 [117,118], Figura 1.13, mientras que en 1997 ese valor era de 17,7 DHD [119].

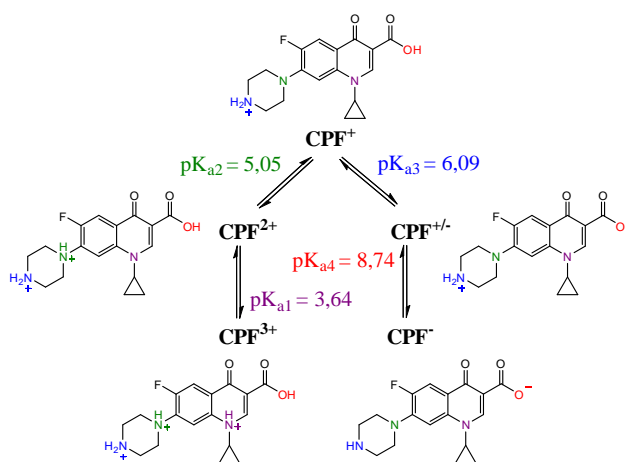
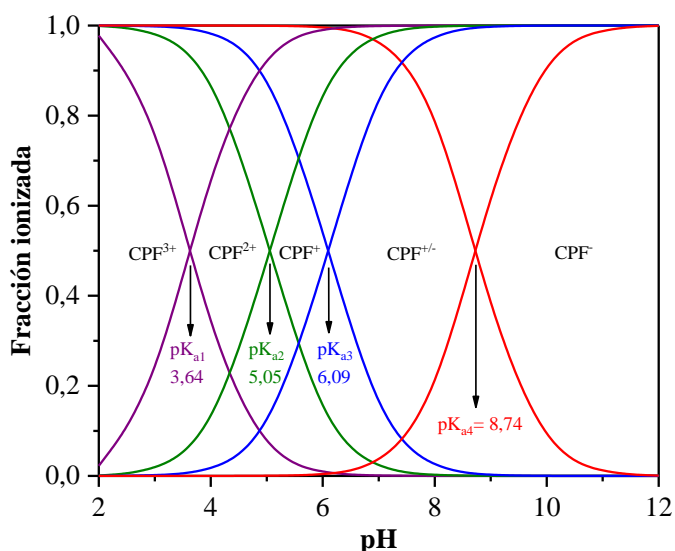


Figura 1.12. Diagrama de especiación de la ciprofloxacina y sus especies en función del pH.

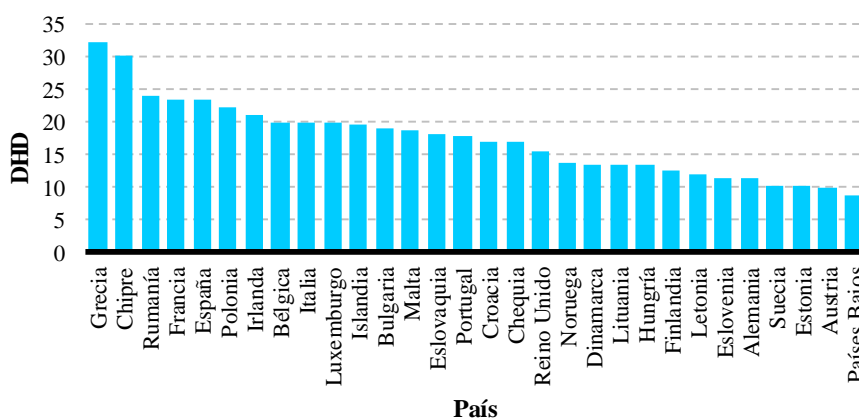


Figura 1.13. Consumo de antibióticos en el sector de atención primaria en Europa en 2019 (adaptado de [119]).

El consumo de quinolonas en España supone un valor de 2,3 DHD, lo que se traduce en un 10% del consumo de antibióticos en el país, Figura 1.14, de los cuales el 99,9% representa las fluorquinolonas [120]. Según un informe del Parlamento Europeo de 2018,

España consume más de 3 kt/año de antibióticos, seguida de Italia con 2,064 kt/año, Alemania (con 1,593 kt/año) y Francia (1,479 kt/año) [121].

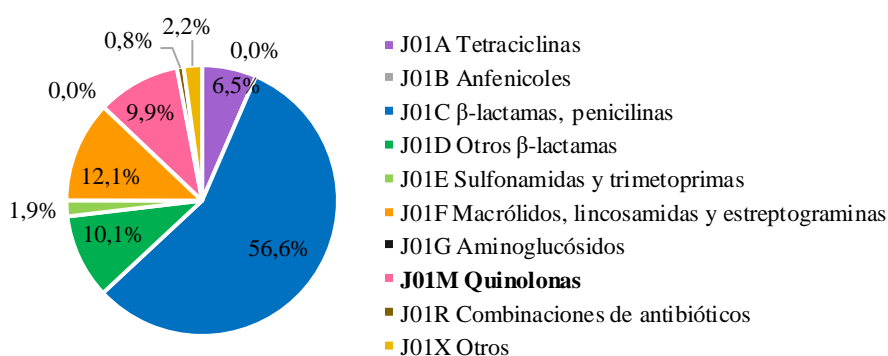


Figura 1.14. Distribución de antibióticos en el sector de atención primaria en España en 2019 (adaptado de [120]).

Diversos autores han informado de que entre el 30% y el 90% de la dosis administrada de la mayoría de los antibióticos para humanos y animales se excreta en la orina como principio activo, dependiendo de las propiedades y concentraciones de los fármacos utilizados [122,123]. Por lo que, la principal fuente de antibióticos en el medio ambiente es la excreción de los antibióticos metabolizados de forma incompleta por humanos y animales [124].

De entre los compuestos emergentes se seleccionó la ciprofloxacina, por ser un compuesto perteneciente a la lista de observación de la Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 (presente también en la Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161) y porque, según se ha informado por Wilkinson y col. (2019), las aguas de muchos ríos colindantes con ciudades contienen cantidades de antibióticos que superan hasta las 300 veces los niveles considerados seguros [125]. Ellos estudiaron por primera vez de una forma muy amplia la monitorización ambiental de antibióticos a escala mundial, analizando aguas de río de 517 localizaciones urbanas en 61 países y encontraron que los países con niveles más altos de estos compuestos se encontraban en Asia (siendo Bangladés el país con la concentración de antibióticos más alta en el mundo) y África; pero que tanto Europa, como América también tenía concentraciones altas, lo que implica que esto es un problema global. La ciprofloxacina fue el antibiótico más frecuentemente encontrado, seguida de la trimetoprima y sulfametoxazol [125].

La contaminación generalizada de los sistemas fluviales de todo el mundo con antibióticos ya es un hecho, Tabla 1.8, y la mayor resistencia de las bacterias a los antibióticos empieza a ser preocupante [56,125,126]. Es por eso que el estudio de este compuesto ha despertado más interés con el transcurso de los años pasando de 909 artículos publicados sobre este compuesto en 1997 a 2840 en 2020 [127]. La resistencia de las bacterias a los antibióticos ya ha sido informada como, es el caso del Instituto Catalán de Investigación del Agua que identificó en 2013 en el río Ter a la altura de Ripoll, Gerona,

la presencia de una bacteria multirresistente a los antibióticos que pertenecía a la familia de las *Aeromonas*, cuyo crecimiento se debía a la presencia de antibióticos en este medio acuático [128].

Tabla 1.8. Concentración máxima de ciprofloxacina en diferentes matrices de agua encontradas en el mundo.

Lugar	Matriz	[CPF], ng L ⁻¹	Referencia
Canadá	Efluente EDAR	22-620	[129,130]
Canadá	Biosólidos EDAR	1700-16000 ng g ⁻¹ PS	[129,130]
Lackawana, EEUU	Efluente EDAR	420-1420	[129,131]
India	Efluente EDAR	17700	[129]
Portugal	Efluente EDAR	1396	[129]
Australia	Efluente EDAR	6900	[129]
Italia	Efluente EDAR	3700	[129]
China	Efluente EDAR	720	[129]
Barcelona, España	Acuíferos urbanos	443	[132]
Barcelona, España	Acuífero río Llobregat	2-406	[132]
La Albufera, Valencia	Agua	4,7-30,8	[133]

Además, los primeros datos publicados por la OMS sobre la vigilancia de la resistencia a los antibióticos indican que los niveles de resistencia a algunas infecciones bacterianas graves son elevados tanto en los países de ingresos altos como en los de ingresos bajos. Por ello, se ha creado un nuevo sistema mundial de vigilancia de la resistencia a los antibióticos (*Global Antimicrobial Resistance Surveillance System - GLASS*) lanzada en octubre del 2015, y que a fecha de abril 2020 ya 92 países se encontraban participando [134].

Las bacterias resistentes más frecuentes son: *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus* y *Streptococcus pneumoniae*, seguidas de la *Salmonella spp.* Por eso, las infecciones causadas por bacterias transmitidas por los alimentos son cada vez más difíciles de tratar [126,135]. Sabiendo esto, se ha estimado que cada año mueren en la UE 25.000 personas y en el mundo 700.000 por infecciones resistentes a los medicamentos, pudiendo llegar a producir más muertes para 2050 que las originadas por el cáncer [136].

El problema existente de la súper resistencia de las bacterias reside en el hecho de que el desarrollo de nuevos antibióticos no ha evolucionado al mismo tiempo que la creciente resistencia a los ya existentes. Dado que la innovación en el desarrollo de nuevos antimicrobianos es limitada, es fundamental que la eficacia de los que ya existen se conserve durante el mayor tiempo posible. Por tanto, no debe permitirse el uso indebido de tales sustancias y se debe depurar de una forma más eficiente los que se vierten a las aguas residuales, para que no acaben en todos los recursos hídricos y se ingieran sin la necesidad de combatir alguna bacteria.

1.3.2.2. Naproxeno

El naproxeno (NPR) es el ácido (+) -6-metoxi- α -metil-2-naftalenoacético, es un fármaco antiinflamatorio no esteroideo (AINE) de acción analgésica, antiinflamatoria y antipirética, con nº CAS 22204-53-1 y fórmula molecular $C_{14}H_{14}O_3$, es un compuesto derivado del ácido propiónico, Figura 1.15. El naproxeno está recomendado para su uso en enfermedades reumáticas dolorosas e inflamatorias y en determinadas enfermedades no reumáticas [137]. Este compuesto fue aprobado inicialmente en 1976 al principio solo en los Estados Unidos para uso con receta y siguió siendo un medicamento recetado hasta que fue aprobado como medicamento de venta libre en 1994.

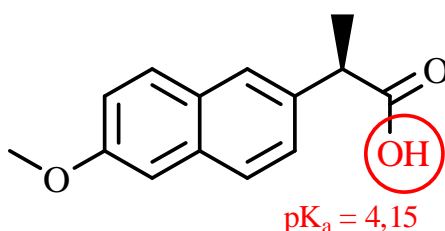


Figura 1.15. Molécula de naproxeno y valores de pK_a .

El naproxeno se emplea para el tratamiento de gota aguda, espondilitis anquilosante, bursitis, artritis idiopática juvenil poliarticular, osteoartritis, tendinitis, artritis reumatoide, dolor y dismenorrea primaria [138]. En muchos países, sigue siendo solo un medicamento recetado. Según la Agencia Europea de Medicamentos, el área terapéutica de este fármaco es inmunología, reumatología y trasplante, la vía de administración es oral y la forma farmacéutica es pastilla [139]. Actúa reduciendo los niveles de prostaglandinas, sustancias químicas responsables del dolor, la fiebre y la inflamación [137]. Se encuentra con numerosos nombres comerciales según el laboratorio que lo comercializa y los diferentes países. El hígado metaboliza ampliamente el naproxeno y su vida media es de 12 a 17 horas.

El grupo de fármaco antiinflamatorio no esteroideo es el grupo de fármacos más abundantemente consumidos en el mundo, ya que es tomado por más de 30 millones de personas cada día, siendo el ibuprofeno la primera molécula y el naproxeno la segunda más frecuente y concentrada [66,68,140].

En 2018, el consumo en España de fármacos antiinflamatorios no esteroideos se situó en 42,4 DHD. Su posición en Europa no es tan destacada como en el caso de los antibióticos, Figura 1.16 [141]. El consumo de naproxeno en España en el 2013 fue de 6,12 DHD, mientras que en el 2016 fue de 8,56 DHD.

En la Tabla 1.9 se encuentran las propiedades fisicoquímicas clave del naproxeno. La LD_{50} oral en ratas se estima en 534 mg kg^{-1} [142]. En la Figura 1.17 se muestra el

diagrama de especiación del naproxeno para dar su forma aniónica o neutra en función del pH del medio.

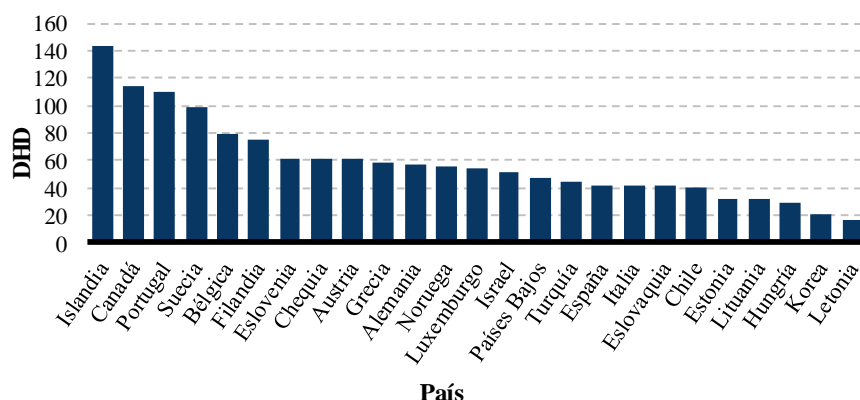


Figura 1.16. Consumo de fármacos antiinflamatorios no esteroideos en algunos países del mundo en 2018 (adaptado de [141]).

Tabla 1.9. Propiedades fisicoquímicas del naproxeno.

Masa molar, g mol^{-1}	Solubilidad, mg L^{-1}	pK_a	$T_{\text{fusión}}$, $^{\circ}\text{C}$ a 1 atm	P_v , Pa a 25°C	$\log K_{ow}$
230,26	15,9	4,15	152	$2,50 \cdot 10^{-4}$	3,18

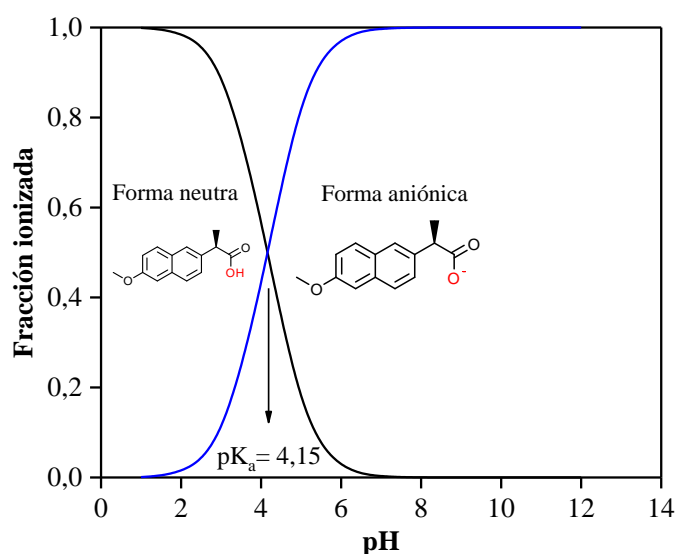


Figura 1.17. Diagrama de especiación del naproxeno.

El naproxeno es un compuesto que no es capaz de ser metabolizado completamente por el organismo y se estima que alrededor del 95% del fármaco se excreta en la orina principalmente como naproxeno inalterado y menos del 1% como 6-o-desmetil-naproxeno o su conjugado [138]. Por tanto, no es extraño encontrarlo en: afluentes tratados; efluentes de EDAR; aguas superficiales (ríos, lagos, arroyos, estuarios, entre otros); aguas subterráneas; agua de mar e incluso en agua potable, en concentraciones que oscilan entre

10^{-1} y 10^5 ng L⁻¹ en todo el mundo [66,143]. La tendencia de concentración de naproxeno hallado en diferentes fuentes es la siguiente: aguas residuales > aguas superficiales > agua potable [144]. En la Tabla 1.10 se pueden leer algunas concentraciones de naproxeno encontradas en distintos países.

Tabla 1.10. Concentración de naproxeno en diferentes matrices de agua encontradas en el mundo.

Lugar	Matriz	[NPR], ng L ⁻¹	Ref
EEUU	Efluente EDAR	7345	[145]
Canadá	Efluente EDAR	20-3500	[130]
Pontypridd, Reino Unido	Río Taff	17-146	[146]
Talbot Green, Reino Unido	Río Ely	1-55	[146]
Ioannina, Grecia	Efluente EDAR municipal	500	[147]
Ioannina, Grecia	Efluente EDAR hospitalario	3800	[147]
Châtillon-sur-Chalaronne, Francia	Efluente EDAR	1730	[148]
Latina, Italia	Efluente EDAR	290	[148]
Ryaverket, Suecia	Efluente EDAR	2150	[148]
Madrid	Río Henares – Jarama – Tajo	1,8 - 640,4	[149]
Galdakao, País Vasco	Efluente hospital	100-4600	[150]
Sevilla	Efluente EDAR	220-4040	[151]
Murcia	Efluente EDAR	190	[152]
Valencia, Alzira, Burjassot, Picassent, Aldaia	Agua potable (grifo)	11	[144]
Valencia	Cuenca río Turia	25	[144]
Valencia	Río Turia	278	[144]
Valencia: Pinedo I, Pinedo II and Quart-Benager	Efluente EDAR	102	[144]

A lo largo de los años este compuesto ha despertado más interés, pasando de 243 en 1997 a 507 artículos publicados sobre este compuesto en 2020 [153]. Diversos estudios han demostrado que la presencia de naproxeno y sus derivados tiene efectos negativos en los intestinos de los peces y seres humanos [66,154]. Además, algunos investigadores notificaron malformaciones congénitas y enfermedades cardiovasculares en lactantes cuyas madres usaban fármacos antiinflamatorios no esteroideos, incluido naproxeno, en Suecia [155]. Otro estudio en Alemania demostró el riesgo de infarto agudo de miocardio para individuos que tomaban, como naproxeno, en 2017 [156]. Por este motivo la ingesta continuada de este compuesto, y más sin ninguna afección, solo por el simple hecho de que se encuentre en las fuentes de aguas es un peligro para la salud y se debe hacer hincapié en el estudio de nuevas tecnologías para ser capaces de eliminarlo de los efluentes que salen de las EDAR convencionales.

1.4. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

El propósito de la depuración de las aguas residuales es devolverlas a los ecosistemas de una manera segura desde el punto de vista sanitario y ambiental [55]. Como ya se ha comentado en la sección 1.1.3, algunos países aún vierten las aguas residuales sin

ningún tipo de tratamiento, descargándose en ríos, mares o lagos cercanos. En los ecosistemas el agua residual tiene un poder de autodegradación, pero es insuficiente para el nivel de contaminación que llevan la mayoría de las aguas residuales. En los países desarrollados existen una proporción cada vez mayor de EDAR con el fin de cumplir la normativa vigente del vertido en función del tipo de contaminante.

1.4.1. CLASIFICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES

No existe una clasificación universal para los tratamientos de las aguas residuales. Una posible clasificación de los tratamientos convencionales del agua residual es la que se encuentra en la Tabla 1.11 en función de la naturaleza del proceso: físico, químico o biológico [157]. En cierto modo, esta clasificación coincide con el estado de la materia, es decir, si se encuentra en suspensión (operación física) o disuelta (proceso químico) [158].

Los métodos de tratamiento en los que predomina la acción de fuerzas físicas se conocen como operaciones físicas unitarias. Estos fueron los primeros en ser aplicados para el tratamiento de las aguas residuales. Los métodos de tratamiento en los cuales la eliminación o conversión de los contaminantes se consigue con la adición de productos químicos o gracias al desarrollo de ciertas reacciones químicas, se conocen como procesos químicos unitarios. Los procesos de tratamiento en los que la eliminación de los contaminantes se lleva a cabo gracias a la actividad biológica se conocen como procesos biológicos unitarios.

Tabla 1.11. Clasificación tratamientos convencionales del agua residual en función de la naturaleza del proceso (*adaptado de [157,158]*).

Operación física unitaria	Proceso químico unitario	Proceso biológico unitario
<ul style="list-style-type: none"> • Desbaste • Sedimentación • Filtración • Flotación • Mezclado • Flocculación 	<ul style="list-style-type: none"> • Precipitación química • Adsorción • Desinfección • Decoloración con Cl₂, O₃, UV 	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos biológicos aerobios • Procesos biológicos anaerobios • Procesos biológicos de eliminación de nutrientes

1.4.2. TRATAMIENTOS CONVENCIONALES DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

Las EDAR convencionales, Figura 1.18, constan de una serie de etapas básicas, que son el pretratamiento, tratamiento primario y secundario. El pretratamiento consiste básicamente en una separación física y permite el acondicionamiento de las aguas residuales para su posterior tratamiento, así como la protección de equipos e instalaciones de desgastes y obstrucciones originadas por residuos sólidos, arenas y grasas sobrenadantes. El pretratamiento se compone principalmente del desbaste de finos y el

desarenado/desengrasado. Los equipos utilizados son rejas, tamices, dilaceradores, desarenadores y separadores de aceites y grasas [157].

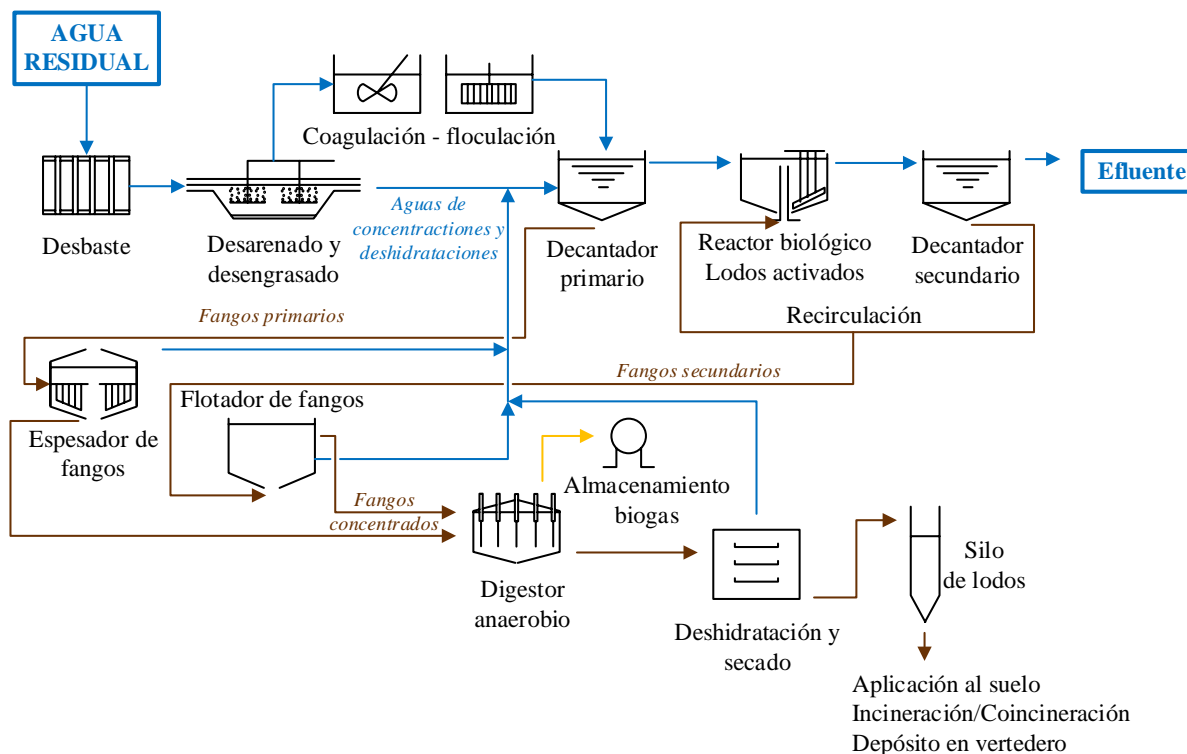


Figura 1.18. Equipos de proceso principales de una EDAR convencional.

El tratamiento primario tiene como objetivos la reducción de los sólidos en suspensión hasta un 50% como mínimo respecto al valor de la entrada y una reducción de la demanda biológica de oxígeno (DBO₅) del 20% respecto a la entrada como mínimo antes del vertido. En algunos casos, también es objetivo la neutralización. Las operaciones que se llevan a cabo en esta etapa son: la sedimentación, flotación, coagulación-floculación, y, algunas veces, cambio de pH. Los equipos empleados son decantadores circulares o rectangulares, tanques de mezcla, tanques de floculación y sedimentadores [157].

El tratamiento secundario pretende la estabilización y eliminación de la materia orgánica biodegradable que permanece en el agua. Esto se consigue mediante el desarrollo de microorganismos capaces de asimilar la materia orgánica y transformarla en un material mineral insoluble y en nuevos microorganismos, separándose posteriormente por sedimentación (decantación secundaria) [157].

Cuando un agua residual es sometida a una EDAR el nombre que recibe al salir de esta es agua depurada, entendiéndose como tal aquella agua residual que ha sido sometida a un proceso de tratamiento que permita adecuar su calidad a la normativa de vertidos aplicable [36].

Sin embargo, los tratamientos convencionales para las aguas residuales no son adecuados para la eliminación de contaminantes emergentes, pudiéndose hallar en diferentes concentraciones y diversas matrices de agua, como se expuso en la Tabla 1.5, Tabla 1.8 y Tabla 1.10. Por este motivo, se acude a los tratamientos avanzados para la depuración de las aguas, ya que la eliminación de estos compuestos es crucial para realizar una buena gestión de los cada vez más escasos recursos hídricos [57]. Pero es necesario evaluar qué alternativas existen y cuáles son mejores desde el punto de vista económico, ambiental y energético en función de la carga orgánica que posea la matriz a tratar, ya que algunas tecnologías suponen un alto coste en el tratamiento del agua que aún pocas empresas gestoras de servicios del agua están dispuestas a asumir [55].

1.4.3. TRATAMIENTOS AVANZADOS DE DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

El tratamiento avanzado es el nivel de tratamiento más allá del tratamiento secundario convencional, para la eliminación de constituyentes de las aguas residuales que merecen especial atención, como los nutrientes, los compuestos tóxicos y los excesos de materia orgánica o de sólidos en suspensión [157]. Estos tratamientos surgen a partir de 1970 para mejorar la calidad del agua tratada convencionalmente. Si en la secuencia de tratamiento siguen al secundario también se pueden denominar “terciarios”. Dado que las exigencias medioambientales van en aumento cada vez es más habitual la incorporación de estos tratamientos en las instalaciones convencionales existentes.

Algunos tipos de procesos avanzados y los contaminantes específicos que eliminan se resumen en la Tabla 1.12.

Tabla 1.12. Tipos de tratamientos avanzados de aguas residuales.

Proceso	Tipo de contaminante a eliminar
Proceso biológico y fisicoquímico	Nutrientes como N y/o P (nitrificación/desnitrificación, precipitación o floculación + filtración o sedimentación, procesos anaerobio-anóxico-aerobio)
Adsorción	Materia orgánica y contaminantes específicos
Intercambio iónico	Sólidos inorgánicos disueltos
Filtración	Sólidos suspendidos residuales
Precipitación química	Sólidos inorgánicos disueltos
Oxidación química	Compuestos tóxicos y materia orgánica refractaria, desinfección
Ósmosis inversa (membranas)	Sales disueltas y microorganismos
Electrodialisis (membranas)	Sólidos inorgánicos disueltos
Ultrafiltración (membranas)	Materia coloidal y disuelta

El nombre que recibe un agua residual después de ser sometida a un tratamiento avanzado es el de agua regenerada, y se define como aquella que es depurada con un tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan [36].

Los tratamientos a los que se someten los efluentes tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto orgánico de tal forma que cumpla la legislación de vertido correspondiente, de reutilización o recirculación para uso interno. Este nivel máximo admisible se puede conseguir aplicando técnicas tanto destructivas como no destructivas, Tabla 1.13 [159]. La aplicación de una técnica no destructiva para el tratamiento de efluentes acuosos se entiende como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química. Además, el hecho de que la materia orgánica sea oxidable permite la transformación a compuestos no tóxicos llegando a dióxido de carbono y agua en la mineralización completa. Sin embargo, la mayoría de las veces no se persigue la mineralización completa si no la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables que no originen problemas de inhibición de biomasa en los tratamientos biológicos convencionales o que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad [159]. La aplicación de un proceso u otro depende de la demanda química de oxígeno (DQO) y del caudal a tratar, Figura 1.19. Determinados procesos, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación se aplican solo a elevadas concentraciones de compuestos orgánicos, mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles cuando la concentración es baja [160,161].

Tabla 1.13. Métodos de eliminación de compuestos orgánicos en aguas residuales en función de la destrucción [159].

Métodos no destructivos	Métodos destructivos
<ul style="list-style-type: none"> • Adsorción (carbón activado y otros adsorbentes) • Desorción • Extracción en fase líquida con disolventes • Tecnología de membranas (ultrafiltración, nanofiltración) 	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio) • Oxidación química <ul style="list-style-type: none"> ❖ Incineración ❖ Oxidación húmeda catalítica y no catalítica ❖ Oxidación húmeda supercrítica ❖ Procesos avanzados de oxidación

Dentro de los métodos destructivos, la oxidación química engloba procesos como la oxidación térmica: incineración, oxidación húmeda catalítica y no catalítica y oxidación húmeda supercrítica; y los procesos avanzados de oxidación. Dependiendo de la fuente que se consulte la oxidación húmeda (catalizada y sin catalizar) puede quedar dentro o no del grupo de los procesos avanzados de oxidación. Si se considera que, aunque el agente oxidante que se utiliza inicialmente es el O₂, este se transforma en radicales hidroxilo (•OH) y son los que actúan con el reactivo ambas oxidaciones (oxidación húmeda catalítica y no catalítica) quedarían englobadas en los procesos de oxidación avanzada [159].

La incineración es un proceso de combustión completa [157]. La temperatura de operación es superior a 800 °C a presión atmosférica y los rendimientos suelen ser superiores al 99%. Si el poder calorífico es inferior a 3000 kJ kg⁻¹ (> 200 g L⁻¹ DQO) es necesario utilizar un combustible adicional. Este proceso se suele utilizar para residuos sólidos que a la temperatura de trabajo se encuentran en fase líquida o gas, aunque también

se puede aplicar a corrientes de residuos orgánicos acuosos [159]. Las plantas de incineración suelen ser totalmente automáticas [162]. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes oxidables, Figura 1.19 [159]. Se requiere el precalentamiento del aire de combustión, la concepción de una cámara de combustión, con el objeto de obtener temperaturas lo más próximas posibles a la temperatura adiabática de combustión. Por lo que se requiere un aislamiento térmico de las paredes del horno muy eficiente. Se necesitan tiempos de residencia suficientes para obtener un mínimo porcentaje de inquemados. Las unidades de incineración operan entre márgenes de carga del 55 al 100% de la capacidad de incineración nominal, aceptando cargas puntuales de hasta un 110% sin que disminuya la calidad de la incineración [162].

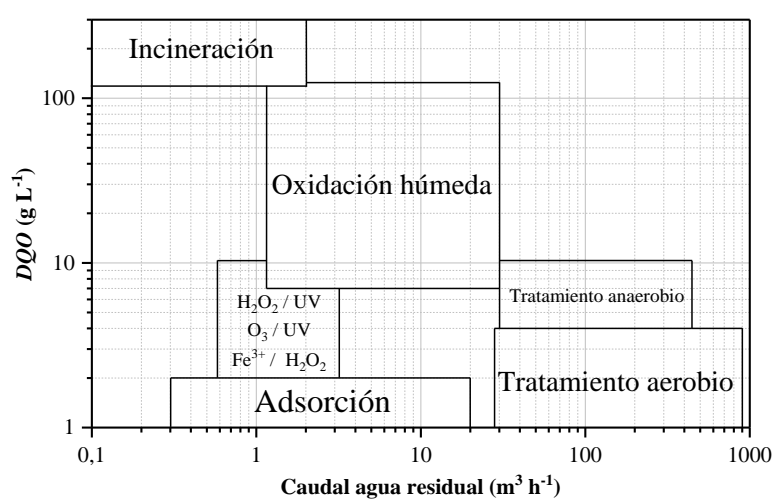


Figura 1.19. Intervalo de aplicación de las tecnologías de tratamiento de aguas residuales (adaptado de [160]).

La oxidación húmeda supercrítica (*Supercritical Water Oxidation - SCWO*) opera a una temperatura y presión superiores al punto crítico del agua (374 °C y 221 bar). En estas condiciones el agua no se comporta ni como líquido ni como gas, sino que tiene propiedades físicas intermedias; es un fluido supercrítico. En estas condiciones la densidad del agua es de 0,1 g cm⁻³. Esta propiedad es importante porque cerca del punto crítico, la solubilidad de un compuesto orgánico en agua se correlaciona con la densidad y, por lo tanto, depende mucho de la presión en esta región. De esta forma, las limitaciones de transferencia de materia en la interfase gas-líquido debidas a que el oxidante primario debe pasar de una fase a otra son prácticamente nulas, dado que los coeficientes de transporte alcanzan valores elevados, por la desaparición de la existencia de dos fases. La primera patente encontrada sobre este proceso fue la de Dickinson en 1981, quien partió de una oxidación húmeda convencional, pero el calor liberado por la reacción exotérmica elevó la corriente del proceso a una temperatura supercrítica. La temperatura de operación se sitúa entre los 400 y 650 °C con tiempos de residencia muy pequeños (30-90 s) [159,163,164].

La oxidación húmeda no catalítica (*Wet Air Oxidation* - WAO) se ha aplicado desde hace más de setenta años, siendo un proceso en el que la materia orgánica, soluble o en suspensión, se oxida con oxígeno disuelto procedente del aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno. Es un tratamiento muy adecuado para aguas residuales demasiado diluidas para ser incineradas y demasiado concentradas para ser tratadas mediante un tratamiento biológico. La química del proceso transcurre por vía radicalaria a partir de los radicales hidroxilo. La característica fundamental de este proceso es la formación de ácidos carboxílicos como productos finales no mineralizables, formándose principalmente los ácidos fórmico, acético y oxálico. La proporción de estos compuestos hallados al final de la reacción dependen en gran medida de las condiciones de operación, pero normalmente se encuentran en el intervalo entre el 5 y 10% del carbono orgánico total (*total organic carbon* - TOC) del influente de partida. La temperatura de operación de este proceso oscila de los 150 a 350 °C y la presión de operación se encuentra en el intervalo de los 20 a 200 bar (siempre por encima de la presión de saturación del vapor del agua) para mantener el agua residual en estado líquido a la temperatura de operación. De este modo, se alcanzan reducciones de la DQO entre el 75 y 90% [165,166]. La WAO se aplica a corrientes con una carga entre 500 y 15000 mg L⁻¹, Figura 1.19. A valores mayores a 20 g L⁻¹ las reacciones se vuelven autotérmicas. Cabe destacar que esta tecnología se aplica principalmente para la degradación de compuestos biodegradables, normalmente como pretratamiento antes de un sistema de depuración biológica limitando la extensión de la oxidación, siempre que no presente problemas de toxicidad el compuesto en cuestión. En caso contrario, si el compuesto no es fácilmente biodegradable se requiere la utilización de catalizadores para poder trabajar a temperaturas menos elevadas que las que se necesitarían sin catalizador para degradar el compuesto [159,165,167].

La oxidación húmeda catalítica (*Catalytic Wet Air Oxidation*, CWAO), que se explicará con mayor extensión en la siguiente sección, utiliza oxígeno disuelto procedente del aire o corrientes gaseosas enriquecidas en oxígeno como agente oxidante al igual que la WAO. La temperatura de operación es menor que la WAO debido a la presencia del catalizador (120 a 250 °C) y las presiones varían entre los 15 y 50 bar. La reducción de DQO varía entre el 75 y 99%. Este proceso se aplica principalmente en los casos de efluentes concentrados (con DQO mayores a 10 g L⁻¹) o para compuestos no biodegradables o tóxicos para el proceso biológico de depuración, Figura 1.19 [159,165,167]. También se forman ácidos como productos de reacción como en el proceso WAO y puede conseguir la mineralización completa dando lugar a CO₂ y H₂O.

Los procesos de oxidación avanzada (*Advanced Oxidation Processes* - AOP) tienen unas condiciones de operación más suaves que las oxidaciones anteriores, ya que la temperatura normalmente es la ambiental y la presión es la atmosférica [168,169]. Estos procesos son útiles en efluentes de baja concentración de contaminante, Figura 1.19. Los AOP se definen como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos

del medio, pudiendo así degradar compuestos difícilmente biodegradable o refractarios como son los identificados en la lista de sustancias prioritarias [158,159]. Se trata de una familia de procesos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales $\bullet\text{OH}$ principalmente, y otras especies fuertemente oxidantes, Tabla 1.14, y se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; pero lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, es, sin embargo, una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales.

Tabla 1.14. Potenciales estándar de oxidación de algunas especies oxidantes [170].

Especie	E^0 (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Oxígeno atómico (O)	2,42
Ozono (O_3)	2,07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1,78
Radical perhidroxilo ($\text{HO}_2\bullet$)	1,70
Permanganato (MnO_4^-)	1,68
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de cloro (Cl_2O)	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Ácido hipoyodoso (HIO)	1,45
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxígeno (O_2)	1,23
Bromo (Br_2)	1,09
Yodo (I_2)	0,54

La capacidad de los AOP para la degradación de contaminantes es reconocida desde los años 70. Los AOP han demostrado un gran potencial para el tratamiento de contaminantes en agua de suministro, agua residual y lodos. En los últimos años, tales procesos han recuperado protagonismo debido a la creciente preocupación por el impacto de nuevos contaminantes, además de las mejoras en los desarrollos tecnológicos de los fabricantes de equipos. Existen diversas clasificaciones de los AOP, siendo una de ellas la que se muestra en la Figura 1.20, en función de si el proceso es homogéneo o heterogéneo y del aporte de energía [158,159]. Dentro de los procesos homogéneos la energía puede proceder de diferentes fuentes como las microondas, la radiación ultravioleta (UV), ultrasonidos o la energía eléctrica. Otra clasificación posible sería a partir de la diferenciación entre procesos fotoquímicos y no fotoquímicos.

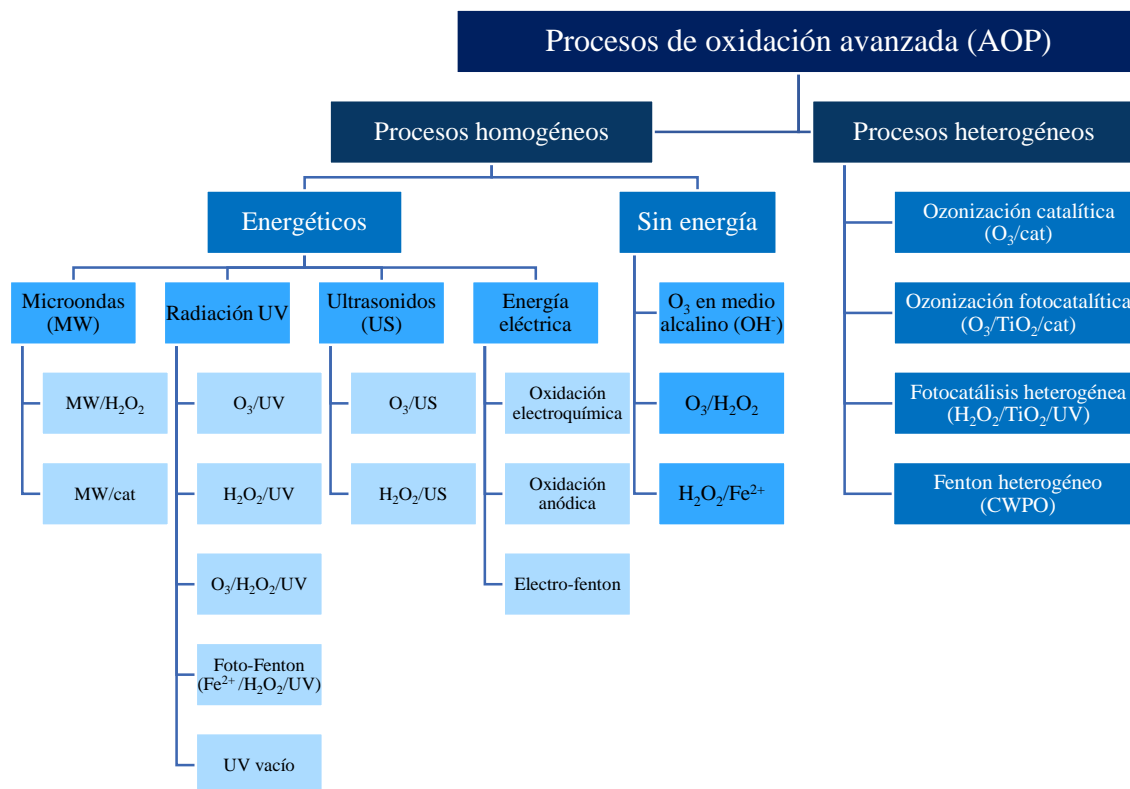


Figura 1.20. Clasificación de los AOP.

En la Tabla 1.15 existe una comparativa de los principales procesos de oxidación química tratados, estudiando los más representativos de los AOP.

Tabla 1.15. Comparativa de los procesos de oxidación química.

Proceso	Ventajas	Inconvenientes
Incineración	Tecnología conocida y fácil de automatizar. Eficaz en compuestos muy concentrados.	Costes de inmovilizado altos. Producción de dioxinas y furanos. Impopular.
Oxidación húmeda supercrítica (SCWO)	Oxidación compuestos refractarios y tóxicos. Tiempos de residencia cortos (30-90 s).	Corrosión severa del reactor causada por ácidos, formados durante el tratamiento. Obstrucción grave de los reactores provocada por precipitaciones sales a temperaturas supercríticas y bajas densidades. Debido a la falta de datos experimentales, evaluaciones de costos, para ampliación a escala industrial, son difíciles de realizar
Oxidación húmeda (WAO)	Empleo eficaz como pretratamiento.	Condiciones muy enérgicas. No se alcanza mineralización completa
Oxidación húmeda catalítica (CWAO)	Mineralización alta. Condiciones moderadas.	Dependiente del tipo de catalizador. Estabilidad de algunos catalizadores no satisfactoria.
Ozonización en medio alcalino (O₃/OH)	Tecnología de reactores gas-líquido bien conocida. Flexibilidad para tratar distintos caudales y concentraciones. Fácilmente automatizable.	Baja solubilidad del ozono en agua. Posible formación de bromatos. Coste de generación de ozono. Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales.
O₃/H₂O₂ y O₃/H₂O₂/OH	Eficacia y velocidad de degradación elevadas. Puede utilizarse para degradar la práctica totalidad de los compuestos. Tecnología conocida y fácil de automatizar.	A las del ozono alcalino se añade el coste del peróxido de hidrógeno.
O₃/UV, H₂O₂/UV y O₃/H₂O₂/UV	La velocidad de oxidación puede ser muy alta. Reduce el coste de los reactivos.	El coste de la generación de radiación UV es elevado. La eficacia de la radiación es baja. La economía del proceso requiere que el compuesto a degradar absorba en el UV.
H₂O₂/Fe²⁺	Método probado y con amplio desarrollo industrial. Eficaz como pretratamiento.	Utiliza un catalizador homogéneo. Se generan lodos de hidróxido de hierro. El pH del medio debe ser controlado en un intervalo estrecho. Los ácidos orgánicos pueden secuestrar el hierro.
Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)	Reduce la generación de lodos respecto al Fenton clásico. La velocidad de reacción es alta, lo que reduce el tamaño del reactor.	Baja eficacia de la radiación. Necesidad de controlar estrechamente el pH.
Ultrasonidos (O₃/US y H₂O₂/US)	No requiere radiación y reduce el coste de reactivos. Puede combinarse con otros procesos de oxidación.	Proceso intensivo en energía. Tecnología en sus primeras fases de desarrollo.
Métodos electroquímicos (oxidación anódica, electro-Fenton)	Mejoran la eficacia de los procesos. Evitan o reducen la necesidad de reactivos.	Duración de los electrodos. Coste elevado debido a la energía.
Ozonización catalítica (O₃/cat.)	Facilidad de separación de los productos. Diseño de reactores bien conocido. Mejora de la economía del ozono respecto de los sistemas homogéneos. Nuevos materiales catalíticos en desarrollo.	Baja solubilidad del ozono, que debe transferirse desde el gas. Limitaciones a la transferencia de materia en un sistema trifásico.
Procesos fotocatalíticos (O₃/TiO₂/UV y H₂O₂/TiO₂/UV)	Posibilidad de utilización de una fuente de energía limpia. Se puede combinar con otros procedimientos de oxidación.	Eficacia reducida si no se utilizan otros reactivos Bajo rendimiento de la radiación. Limitación en la disponibilidad de fotocatalizadores y en transferencia de materia.

1.5. OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA DESDE SU ORIGEN

La oxidación húmeda convencional o no catalítica debe su origen a Frederick J. Zimmermann quien en 1930 desarrolló el proceso que pasó a llamarse ZIMPRO (de *Zimmermann Process*), nombre que utilizó también para la empresa que fundó. Su patente US2665429 fue aceptada en 1954 cuando trabajaba en la compañía Sterling [171] y a partir de ahí se empezó a comercializar. En su patente explicó que la intención era aplicar este proceso a una mezcla (licor) residual con sulfitos, pero que se podría emplear igualmente en otros residuos. Estos podrían ser procedentes de: el proceso kraft en plantas de papel y celulosa; plantas de eliminación de aguas residuales; efluentes de operaciones de matadero; plantas de fabricación de productos sintéticos u otros productos químicos o productos tales como plásticos, caucho, tintes, productos farmacéuticos, etc; y resultantes de la producción de diversos productos a partir de leche y sólidos de la leche. La particularidad de la invención era que no se requería la reducción del volumen del residuo a tratar [171]. A partir de ahí se empezó a comercializar debido a su amplio intervalo de aplicabilidad, primeramente, en 1960 para el acondicionamiento térmico de lodos biológicos de depuradora y también, para la regeneración del carbón activado utilizado como adsorbente de compuestos orgánicos y, después, en 1970 se centró en efluentes industriales [159,167].

Las condiciones de la oxidación húmeda pueden suavizarse mediante la utilización de un catalizador, ya que pese a que el proceso WAO lleva operativo comercialmente más de 70 años su implantación no se ha extendido principalmente por los costes del proceso y problemas de seguridad que conllevan las elevadas presiones y temperaturas a las que trabaja. Por tanto, en los casos en los que sea necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, el proceso de oxidación húmeda se puede llevar a cabo en presencia de catalizadores con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos. El proceso catalítico no es eficaz económicamente frente a los procesos avanzados de oxidación en el caso de efluentes con baja carga orgánica (DQO menores de 5 g L^{-1}) [159,167].

El catalizador hace posible la operación en condiciones de temperatura y presión más moderadas que las de la oxidación húmeda no catalítica y, por tanto, mejora el balance económico del proceso. El catalizador permite alcanzar grados de oxidación elevados o trabajar con menores tiempos de residencia. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos [159].

El proceso catalítico se puede utilizar para el pretratamiento de efluentes antes de una etapa biológica o como un proceso de destrucción completo. Por eso, la CWAO es un proceso factible para la sustitución de la WAO, pero es fundamental estudiar su mecanismo, sus catalizadores y los procesos comerciales hasta ahora descubiertos e implantados para no partir de cero en la investigación de nuevas soluciones, aprendiendo

de errores e investigaciones pasadas [159]. Se puede observar en la Figura 1.21 cómo el número de publicaciones en el tema de CWAO ha ido creciendo desde 19 publicaciones en 1996 a 133 en 2019, siendo este su valor máximo [172].

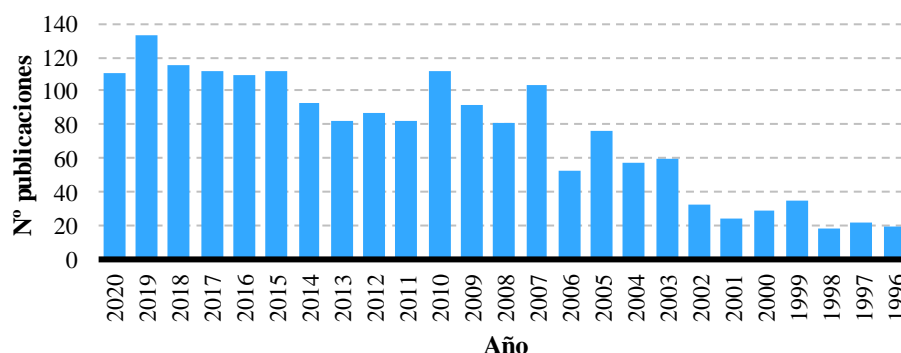
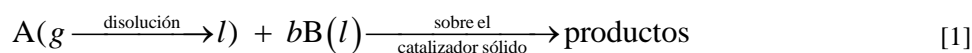


Figura 1.21. Número de publicaciones de *Catalytic Wet Air Oxidation* en los últimos 25 años (adaptado de [172]).

1.5.1. MECANISMO DE REACCIÓN

Las reacciones de oxidación húmeda catalítica son reacciones multifásicas porque en ellas intervienen las tres fases, si la reacción es catalítica heterogénea: sólido (catalizador), líquido (fase a oxidar) y gas (aire u oxígeno). La expresión de la reacción química viene dada por la reacción [1] [173]:



En reactores multifásicos, las complejas relaciones entre parámetros tales como la cinética química, termodinámica, transferencia de materia interfase, e intrapartícula, patrones de flujo y la hidrodinámica influyen la transferencia de materia de reactivos. Por tanto, las reacciones multifásicas están muy influenciadas por la cinética de difusión, ya que las diversas interfases en los sistemas multifásicos actúan como resistencias en la reacción de CWAO, generalmente reduciendo las velocidades de reacción [174].

Mecanísticamente, una reacción de tres fases implica los siguientes pasos: (i) transferencia de materia de la especie gaseosa a la interfase gas/líquido, (ii) transferencia de masa de la especie gaseosa de la interfase gas/líquido al cuerpo del líquido, (iii) transferencia de materia del gas y líquido a la superficie del catalizador, (iv) difusión intrapartícula de la especie reaccionante a los sitios activos del catalizador, (v) quimisorción de al menos una de las especies reactivas en sitios activos del catalizador, (vi) reacción química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y las moléculas no adsorbidas que chocan contra la superficie, y (vii) desorción de los productos de la superficie y difusión en la fase líquida [174].

Para el desarrollo de la ecuación de velocidad se recurre al modelo de la doble película, que está extendida a una tercera fase, con una serie de simplificaciones, como que

el líquido fuera de la película no ofrece resistencia a la fase gas. El modelo de la doble película describe la transferencia de materia entre una fase gaseosa y una fase líquida que se encuentran en contacto, como dos resistencias en serie a la transferencia de materia (una capa límite en cada fase). La resistencia a la transferencia reside en la existencia de dos películas muy delgadas a ambos lados de la interfase, una por cada fase. El gradiente de concentración es lineal en cada una de las películas y nulo fuera de ellas [173].

El reactivo gaseoso primero debe disolverse en el líquido, luego ambos reactivos se deben difundir o mover hacia la superficie del catalizador para que ocurra la reacción. Así, en la expresión general de la velocidad intervienen la resistencia a la transferencia a través de la interfase gas/líquido y la resistencia en la superficie del sólido. Dentro de la partícula de catalizador existe el fenómeno difusional y la reacción química. Se supone el estado estacionario, por lo que las velocidades de las etapas en serie son iguales. Con un modelo potencial de orden uno respecto a cada compuesto, la expresión de la velocidad de reacción quedaría expresada con la ecuación (1.1):

$$\left. \begin{aligned} r''' = -R_A''' = k_A''' C_A C_B \\ r''' = \frac{-R_B'''}{b} = k_B''' C_A C_B \end{aligned} \right\} \text{ donde } \left. \begin{aligned} -R_A''' = -R_B''' / b \\ k_A''' = k_B''' / b \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

donde, r''' , es la velocidad de reacción referida a volumen de sólido; R_A''' y R_B''' son la velocidad de desaparición de A y B referidas a volumen de sólido, respectivamente; b es el coeficiente estequiométrico; k_A''' y k_B''' son las constantes cinéticas referidas al compuesto A y B referidas a volumen de sólido; y C_A y C_B son las concentraciones molares de A y B, respectivamente. Se formula la ecuación de Henry para el cálculo de la cantidad de gas disuelta en el líquido, que es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido, ecuación (1.2), donde p_{Af} es la presión parcial del compuesto A en la fase f y H_A es la constante de Henry:

$$p_{Af} = H_A C_A \quad (1.2)$$

En la Figura 1.22 se detallan las resistencias en serie que se encuentran en la reacción gas - líquido sobre la superficie del catalizador sólido, pudiéndose escribir las ecuaciones generales para la velocidad, ecuación (1.3) y (1.4), en las que los números simbolizan la zona de la figura en la que ocurre cada fenómeno de resistencia, de la siguiente forma:

$$-R_A''' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} a_i} + \frac{1}{k_{Al} a_i} + \frac{H_A}{k_{Ac} a_c} + \frac{H_A}{(k_A''' \bar{C}_B) \xi_{A,fs}}} P_{Ag} \quad (1.3)$$

Zona : 1 2 3 4

$$-R_B^m = \frac{1}{\frac{1}{k_{Bc} a_c} + \frac{1}{(k_B^m \bar{C}_A) \xi_B f_s}} C_{Bl} \quad (1.4)$$

Zona : 3 4

donde a_i es el área interfacial gas-líquido por unidad de volumen del reactor; a_c es la superficie externa de las partículas por unidad de volumen del reactor; \bar{C}_A y \bar{C}_B son las concentraciones molares media de A y B en el sólido, respectivamente; ξ_A es el factor de efectividad para la reacción de primer orden de A con constante de velocidad ($k_A^m \bar{C}_B$); ξ_B es el factor de efectividad para la reacción de primer orden de B con constante de velocidad ($k_B^m \bar{C}_A$); y f_s es el volumen de partículas por unidad de volumen de reactor, también llamada carga de sólidos. El factor de efectividad es el cociente entre la velocidad real media de reacción dentro del poro y la velocidad sin tener en cuenta la disminución de esta debida a la difusión en el poro. Para gases que son solo ligeramente solubles en líquidos, como es el caso del oxígeno, la resistencia en la transferencia de materia del gas en la película gaseosa es insignificante, en comparación con la resistencia del gas en la película de líquido; por lo que la etapa controlante de estas dos sería la segunda.

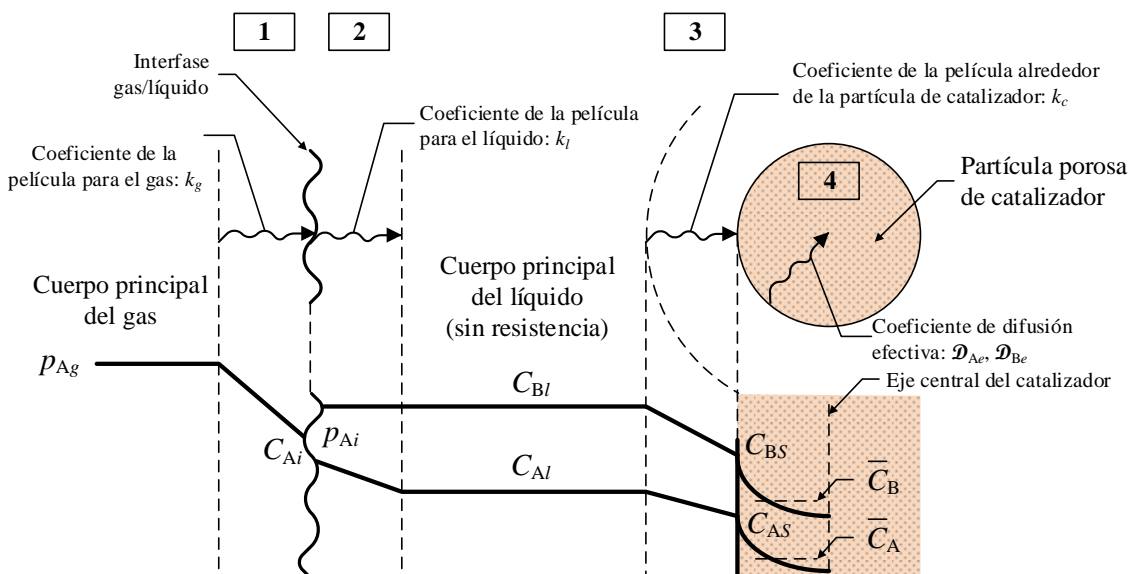


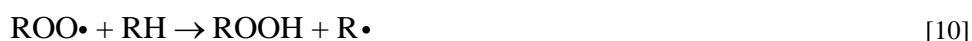
Figura 1.22. Esquema de las resistencias presentes en la reacción gas-líquido sobre la superficie del catalizador (adaptado de [173]).

En cuanto a la proposición de las reacciones químicas que se dan durante el proceso de la WAO se ha demostrado que estas reacciones ocurren a través de radicales libres con sus etapas correspondientes [174]: iniciación (reacciones [2] a [8]), propagación (reacciones [9] a [15]) y terminación (reacciones [16] a [18]):

Iniciación:



Propagación:



Terminación:



Como se puede observar en las etapas de iniciación y propagación el radical hidroxilo es el que se forma en diferentes reacciones y contribuye a la oxidación del sustrato.

En cuanto a la proposición de las reacciones químicas que se dan durante el proceso de la CWAO, estas dependen en gran medida del catalizador utilizado, y es este el que dicta si la reacción ocurre por radicales libres, iones u otros mecanismos [175]. Los mecanismos que se emplean para la descripción de las reacciones CWAO más utilizados son la catálisis [174]: por vía homolítica (radicales libres) [167,175,176], según un modelo de adsorción como Langmuir-Hinshelwood o Eley-Rideal [177], mediante un mecanismo de reacción redox [174,178] y a través de un mecanismo de coordinación [174,179].

Sadana y Katzer (1974) propusieron un mecanismo de radicales libre heterogéneo-homogéneo con la iniciación en la superficie del catalizador, la propagación en el fase homogénea y terminación en ambos [167]. Diversos investigadores, como Pintar y Levec (2007), Gomes y col. (2002), siguieron proponiendo mecanismos de radicales para las reacciones catalíticas con las que trabajaban [175,176].

Los mecanismos según Langmuir-Hinshelwood y Eley-Rideal basados en modelos de adsorción suponen que la reacción tiene lugar entre especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador o sobre una especie adsorbida que reacciona con otra especie no adsorbida, respectivamente [177]. El mecanismo Eley-Rideal es menos común en sistemas multifase.

La catálisis de reacción redox o de Mars y van Krevelen supone que el sitio activo oxida a la molécula de reactivo creando una vacante de oxígeno reticular y dando un producto. El catalizador reducido en el proceso se oxida de nuevo con el oxígeno del aire [174,178].

La catálisis de coordinación puede observarse en reacciones donde el catalizador tiene algún metal de transición en su fórmula y el ión metálico puede formar complejos para oxidar un sustrato mediante coordinación [174,179].

1.5.2. CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia que produce un aumento de la velocidad de la reacción química directa e inversa, pero no modifica el equilibrio, ni cambia las propiedades termodinámicas del sistema con el que está interactuando. Por eso, para que la reacción suceda es necesario que la reacción en cuestión sea termodinámicamente posible en ausencia de un catalizador, aun cuando pueda ser muy lenta. Un catalizador nunca puede hacer que tenga lugar una reacción que se haya previsto termodinámicamente imposible. Cuando en un proceso son posibles varias reacciones el catalizador como sustancia química quimiadsorbe reactivos y forma complejos con ellos, es decir, los modifica de forma diferente. Además, el catalizador es una sustancia que se recupera después de la reacción sin haberse consumido. Idealmente el catalizador no debería cambiar durante la reacción. Sin embargo, sufre alteraciones físicas y químicas, que hacen que disminuya su capacidad de transformación, llegando a poder dar la desactivación después de muchas reacciones [180].

Las propiedades principales de un catalizador son: la actividad, sin la cual la reacción no ocurriría más rápido que sin catalizador; la selectividad, es una variable importante para reacciones múltiples, ya que permite cambiar de diferente modo las velocidades de las etapas del esquema de reacción; y la estabilidad, que determina su desactivación, dado que el descenso de tiempo de vida tiene una gran influencia en la ingeniería y en la economía del proceso. Cada aplicación tiene unas necesidades específicas, por lo que para la aplicación en cuestión es preciso analizar cada una de las propiedades del catalizador que se quiera utilizar para saber cuál es la más importante.

Aparte de las propiedades que ya debe reunir un catalizador se deben añadir para el proceso de CWAO en específico que el catalizador debe ser: estable en disoluciones ácidas, ya que los productos que se formarán a lo largo de la reacción son mayoritariamente ácidos;

y resistente a la abrasión y compresión, ya que se somete a presión y puede ser utilizado con reactores con agitación.

Los componentes de los catalizadores son: los componentes activos o fase activa, responsable de las principales reacciones químicas, siendo su selección la primera etapa del diseño; el soporte, para aportar propiedades mecánicas y superficie para los componentes activos; y los promotores, que se añaden a veces en pequeñas cantidades para lograr la actividad y selectividad deseada. Estos últimos no siempre son necesarios. El soporte permite: inmovilizar el catalizador, aumentar la superficie de contacto del catalizador con las sustancias reactivas, estabilizar el catalizador y prevenir aglomeraciones. Dado que los soportes de catalizadores suelen ser materiales porosos para que la catálisis se realice en su interior, las nanoesferas de carbono pueden ejercer este papel.

Cuando el catalizador está en la misma fase que los reactivos el catalizador recibe el nombre de homogéneo, mientras que si está en una fase diferente a los reactivos se llama heterogéneo.

1.5.2.1. Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos emplean sales solubles de metales de transición como, por ejemplo, sales de cobre, que fueron muy efectivos en la oxidación de diversos compuestos orgánicos cuando el oxidante era aire, siendo este tipo de sales los catalizadores más activos en la fase homogénea [167,181,182]. Imamura y col. (1982) utilizaron el sulfato, nitrato y cloruro de cobre, se han utilizado para la oxidación de ácidos carboxílicos, como el ácido acético [174,183].

Las propiedades importantes en los catalizadores homogéneos son: el estado de oxidación del ión metálico, el tipo de contraión, la solubilidad y la separación. La preparación de estos catalizadores no requiere complejos procesos de síntesis. Algunos metales de los que se emplean en los procesos de CWAO homogéneos pueden estar en diferentes estados de oxidación, que a su vez pueden influir en la actividad del catalizador. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los metales activos que se utilizan están en su estado de oxidación más alto (más activo) por su alta condición oxidante para las reacciones CWAO. Las condiciones de la disolución, como la temperatura y el pH, pueden tener efecto significativo sobre la solubilidad de catalizadores homogéneos, que, a su vez, influye fuertemente en la actividad de esta clase de catalizadores. La solubilidad de los más catalizadores homogéneos más comúnmente investigados son bien conocidas. El efecto del pH de la disolución sobre la solubilidad debe considerarse cuidadosamente al investigar la actividad de los catalizadores homogéneos [174].

La adición de otros co-oxidantes junto con el catalizador puede tener un efecto positivo en la eficacia del proceso, pudiendo llegar a oxidar compuestos más refractarios [174]. Por ejemplo, Kulkarni y Dixit (1991) utilizaron sulfito de sodio en presencia de iones

cúpricos para la destrucción del fenol en disoluciones acuosas, mientras que el uso de ácido nítrico (HNO_3) permite reducir la severidad de las condiciones de reacción requeridas. Alternativamente, el uso de promotores de radicales en combinación con metales de transición se ha utilizado para mejorar el proceso de oxidación húmeda, como es el caso del reactivo Fenton que combina sales de hierro con el H_2O_2 dando buenos resultados con diversos contaminantes [181]. También se han encontrado efectos positivos sinérgicos cuando dos o más metales se combinan con el H_2O_2 [167].

La presencia del catalizador homogéneo en la misma fase líquida que los reactivos simplifica el funcionamiento del reactor en comparación con los catalizadores heterogéneos, ya que evita la necesidad de una tercera fase adicional. La interacción de la transferencia de materia y la cinética de reacción es, por tanto, similar a la del sistema no catalítico.

Sin embargo, la adición de un catalizador homogéneo tiene desventajas en la posterior separación y recuperación del catalizador del efluente tratado porque los iones metálicos a las concentraciones que se utilizan en el proceso son contaminantes en sí mismos [159,181]. La etapa de separación post-tratamiento encarece notablemente el proceso con los costes de capital, especialmente si el compuesto a recuperar es tóxico [167,174,182].

1.5.2.2. Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos surgen para resolver el problema de separación originado con los catalizadores homogéneos. Los catalizadores heterogéneos están formados por: metales nobles u óxidos metálicos, soportados sobre algún soporte u otros óxidos metálicos; y carbones activos. Menos frecuente es la elección de carbón activado sin la adición de ninguna fase activa [181]. De estos metales mencionados, los metales de transición como el Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, W, Ag, Cu, disponen de orbitales *d* parcialmente ocupados que pueden participar en la formación de enlaces de la especie quimiadsorbida. Los posibles óxidos metálicos semiconductores utilizados normalmente son: NiO, ZnO, V_2O_5 , Fe_2O_3 y el MgO; y los óxidos aislantes empleados pueden ser: alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2).

Los metales nobles han sido muy efectivos en el tratamiento de diferentes contaminantes como fenoles, ácidos carboxílicos, incluido el refractario ácido acético, amoníaco y efluentes kraft. El Pd, Pt y Ru han recibido la mayor atención, aunque también se han probado Ir o Rh. A veces, el efecto sinérgico de dos metales mejoran la actividad del catalizador y/o su selectividad [181]. Por ejemplo, fue el caso de la oxidación de amoníaco cuando se utilizó el catalizador Ru-Pd/ CeO_2 con una mayor selectividad hacia N_2 [181,184]. También se han utilizado promotores con catalizadores a base de metales nobles. Fue el caso de un catalizador de Pt promovido por Ag sobre $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ que

mejoró la reacción de CWAO del fenol en comparación con el catalizador no promovido [185].

El soporte del metal noble también influye significativamente en el rendimiento del catalizador. Óxidos metálicos como la alúmina (Al_2O_3), ceria (CeO_2), titania (TiO_2) y zirconia (ZrO_2), así como carbón activo o grafitos de alta superficie específica también han sido investigados. En el tratamiento de efluentes de lejía kraft el aumento de la superficie del soporte tuvo un efecto positivo sobre la actividad del catalizador [181,186]. La dispersión de la fase activa es importante para la reacción de CWAO del fenol, como lo demuestra un estudio comparativo de dos catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados de diferentes maneras [187]. Finalmente, la deposición de metales nobles sobre soportes hidrófobos, es decir, ciertos carbones activos [188], o sobre copolímeros de estireno y divinilbenceno son muy eficaces para la destrucción de contaminantes volátiles como el amoníaco [181,189].

La otra gran familia de catalizadores heterogéneos son los óxidos metálicos puros o mixtos. El óxido de cobre, solo o combinado con otros óxidos, ha recibido especial atención en el proceso de CWAO de efluentes acuosos [190]. Goto y Smith (1975) probaron un catalizador comercial de CuO/ZnO para oxidar el ácido fórmico [191], mientras que Levec y col. (2007) utilizó un catalizador que combinaba Cu, óxidos de Mn y La soportados sobre Al_2O_3 y ZnO para oxidar el ácido acético [176,192]. El óxido de cerio, los óxidos mixtos de Mn-Ce y los catalizadores de cerio promovidos también han exhibieron altas actividades. Así, por ejemplo, Imamura (1999) desarrolló catalizadores de óxido de Mn/Ce para la CWAO de amoníaco, que resultó ser muy eficaz para la mayoría de los compuestos orgánicos [193]. Las mezclas de óxidos metálicos de Cu, Zn, Co, Mn y Bi presentan una buena actividad, pero también lixivian con facilidad, mientras que los catalizadores basados en la impregnación de metales nobles en soportes estables son menos susceptibles de la lixiviación de la fase activa [194].

El carbón activado (*activated carbon* - AC) más que un catalizador sin fase activa, se ha utilizado en las últimas dos décadas como un soporte para los catalizadores. Así, por ejemplo, Atwater y col. (1996) sintetizaron un catalizador de Ru y Pt sobre carbón activado [195]. Sin embargo, se produce la formación de depósitos de coque en la superficie del carbón activado hasta tal punto que se pueden bloquear los microporos del carbón, analizado mediante mediciones de la superficie total y microporos, como observaron Pereira y col. (1999) [196]. En su trabajo, realizaron un análisis elemental de sus muestras de carbón, que indicó un cambio temporal en su composición, es decir, una disminución del contenido de carbono con un correspondiente aumento de oxígeno e hidrógeno. El análisis de oxidación a temperatura programada mostró nuevos grupos de superficie que contenían oxígeno formados con el tiempo. Condiciones más suaves de la presión de oxígeno y la temperatura retrasaron, pero no evitaron, ni el consumo del carbón activado

ni el cambio de grupos activos superficiales a grupos no disponibles para el ciclo redox orgánico [196].

Uno de los aspectos importantes de la catálisis heterogénea es: la preparación y caracterización del catalizador (Tabla 1.16), que pueden tener un efectivo significativo en la actividad, así como la estabilidad y desactivación, y la reutilización y regeneración del catalizador [174]. La estabilidad y desactivación del catalizador tienen un importante impacto en el coste del proceso. También es importante desde un punto de vista ambiental, porque los componentes lixiviados de un catalizador a veces son tóxicos o peligrosos y los catalizadores desactivados producen conversiones más bajas del contaminante en cuestión que sale en más concentración en el efluente del agua tratada [174,194,197].

Tabla 1.16. Métodos más comunes utilizados para la síntesis de catalizadores heterogéneos en procesos de CWAO [174].

Método de preparación	Catalizador ejemplo
Coprecipitación	CuO-CeO ₂ ; Mn-Ce-O composites; Mn/Ce; Fe-CeO ₂ , Zn-CeO ₂ ; CuO/MnO ₂ , CuO/PdO, MnO ₂ /PdO; Mn/Ce
Impregnación húmeda incipiente	Cu/AC; Ir/C, Pt/C, Cu/C, Co/C, Ni/C; Ru/TiO ₂ ; Pd/ γ -Al ₂ O ₃ ; Pt/Al ₂ O ₃
Llenado de poros	Combinaciones de 2%CoO, Fe ₂ O ₃ , MnO o ZnO con 10%CuO soportado en Al ₂ O ₃
Sol-gel	CuO-CeO ₂
Adsorción	Cu/MCM-41
Intercambio iónico	Ru/C; Cu/NaY
Coprecipitación e impregnación húmeda incipiente	K-dopado Mn-Ce-O; metal base y metal noble promovido MnO ₂ /CeO ₂
Sucesivas impregnaciones húmeda incipiente	Pd, Pt, Ce, Mn /Al ₂ O ₃ ; metales nobles (Pt, Pd, Ru) soportados en Al ₂ O ₃ , CeO ₂ y AC; Mn/Al ₂ O ₃
Adsorción/precipitación	Ru/TiO ₂
Calcinación/descomposición	3 catalizadores diferentes de CeO ₂ ; Co-Bi

Los catalizadores heterogéneos han mostrado excelentes resultados a escala de laboratorio, pero su aplicación industrial se ha visto afectada en muchos casos por la inexistencia de catalizadores con una eficiencia catalítica estable durante largos periodos de tiempo. Estos catalizadores han demostrado el efecto de la desactivación producido por: (i) la lixiviación de la fase activa, sobre todo, en catalizadores de óxidos metálicos; (ii) la formación de depósitos carbonosos conllevando el ensuciamiento de la superficie del catalizador o el envenenamiento de los sitios activos después de los intermedios de reacción; y, (iii) en menor medida, la sinterización del catalizador [166,167,174,181].

La optimización de la estabilidad del catalizador, manteniendo un alto nivel de estabilidad, es todavía un desafío para los investigadores que estudian los sistemas de CWAO, principalmente debido a las condiciones de este proceso (altas temperaturas y generación de ácidos). Por eso, se siguen estudiando diferentes soportes carbonosos, como son los fullerenos [198,199], grafenos [200,201], nanotubos de carbono [202,203], nanofibras [204–206], y nanoesferas de carbono [207–209].

1.5.3. PROCESOS COMERCIALES DE OXIDACIÓN HÚMEDA NO CATALÍTICA

1.5.3.1. Proceso ZIMPRO

El proceso ZIMPRO con más de 270 plantas en 2007, utiliza aire como oxidante a temperaturas de 100-320 °C y presiones de 2-20 MPa. Como reactores comúnmente se utilizan columnas de burbujeo con flujo en paralelo, con relaciones de altura/diámetro en el intervalo de 5-20, con o sin deflectores internos. El detallado de los parámetros operativos depende en gran medida del tipo de residuo a tratar y del grado de oxidación requerida. La operación se puede diferenciar en intervalos de temperatura en función de qué se busque eliminar. Por ejemplo, residuos cáusticos de refinería y aguas residuales farmacéuticas en general requieren condiciones de tratamiento severas. Para los lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas, las condiciones varían, dependiendo del objetivo del tratamiento. La deshidratación del lodo ocurre en el intervalo de 150-200 °C; la regeneración del carbón activado gastado y la conversión de residuos refractarios a sustancias biodegradables se llevan a cabo a temperaturas de 200-250 °C. Si se requieren mayores grados de destrucción, son necesarias temperaturas de hasta 325 °C, para, por ejemplo, la destrucción de lodos de lignina [174].

Los tiempos de retención, t_R , oscilan entre 20 y 240 min, dependiendo del tipo de aguas residuales y los objetivos de tratamiento, pero los diseños comunes alcanzan su degradación fijada en 60 min, Tabla 1.17 [174,210].

Tabla 1.17. Condiciones de operación de los procesos comerciales de WAO (*adaptado de [174,210]*).

Proceso	T (°C)	P (bar)	t_R (min)	Aplicación
ZIMPRO	100-320	20-200	20-240	Reducción DQO o desintoxicación preliminar
Wetox	200-250	40	30-60	Pretratamiento al biológico o conversión completa
VerTech	180-280	85-110	60	Aguas residuales industriales
Kenox	200-240	41-47	40	Pretratamiento al biológico
Oxyjet	140-300	n.e.	<5	Residuos de industrias farmacéutica, química y madera

n.e.: no especificado

En la Figura 1.23 se muestra el diagrama de flujo del proceso ZIMPRO en el que la corriente de material oxidable se bombea al sistema mediante una bomba de desplazamiento positivo de alta presión. La corriente de alimentación se precalienta en un intercambiador de calor con el efluente oxidado caliente. El aire u oxígeno se introduce con alta presión mediante un compresor o también se puede inyectar directamente al reactor. El reactor es una columna de burbujeo vertical que proporciona un determinado tiempo de retención para las reacciones de oxidación. El calor de oxidación eleva la temperatura del reactor al nivel operativo deseado. Solo en el caso de sistemas que no generan el suficiente calor debido al bajo grado de oxidación sería necesario la inyección

de vapor en el reactor. El efluente oxidado se enfría mediante el intercambio de calor con la corriente de alimentación antes del descenso de presión que se produce a través de una válvula de control. La fase líquida se separa de los gases no condensables en un recipiente separador y se descargan por separado [174].

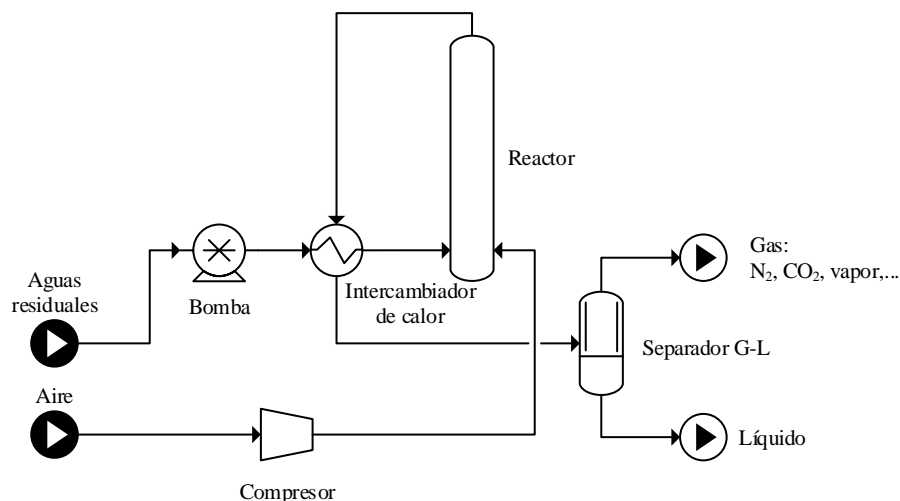


Figura 1.23. Diagrama de flujo de proceso del proceso ZIMPRO (adaptado de [159,165,210]).

1.5.3.2. Proceso Wetox

El proceso Wetox fue patentado por Fassell y Bridges en 1975 en la patente US3920548. El reactor puede operar para lograr la destrucción completa o como una etapa previa a un tratamiento biológico. Su característica diferenciadora con el proceso ZIMPRO es que tiene un reactor autoclave equipado con 4 compartimentos provistos cada uno por agitadores verticales, que están equipados con un par de discos y con un eje hueco para la introducción de aire comprimido o aire enriquecido en oxígeno [211]. La disposición en serie de los tanques agitados se asemeja al comportamiento del reactor de flujo pistón. Así, se consigue con esta configuración una mejor transferencia de oxígeno a los residuos a tratar [167].

El reactor Wetox opera a temperaturas entre 200 y 250 °C, con la temperatura aumentando sucesivamente en cada compartimento debido al calor de oxidación de los residuos. La presión de funcionamiento es de aproximadamente 4 MPa con tiempos de retención entre los 30 y 60 min, Tabla 1.17 [167].

1.5.3.3. Proceso VerTech

El proceso VerTech es otra alternativa al proceso ZIMPRO que utiliza la gravedad para desarrollar altas presiones en un reactor de eje profundo [181,212]. Desarrollado en la década de 1970, el trabajo piloto inicial fue seguido por una planta de demostración en Longmont, Colorado, que se convirtió operativo en 1983 procesando lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales.

El proceso VerTech utiliza un reactor vertical subterráneo, que comprende dos tubos concéntricos (descendente y ascendente), que descienden en un pozo a una profundidad de 1200 a 1500 m con un diámetro de 0,95 m [166,167]. El proceso utiliza oxígeno puro para destruir el lodo. La cámara de aire actúa como bajante y transporta el agua residual y el oxígeno al fondo del reactor. El tubo exterior, el ascendente, devuelve el efluente reaccionado a la superficie.

Con la profundidad que se alcanza, la presión es suficiente para el proceso de WAO. Esto conduce a ahorros considerables en el consumo de energía y las bombas se utilizan solo para superar la fricción, mientras que en el proceso ZIMPRO era necesaria una bomba para la corriente líquida de alimentación para dotar de la presión requerida para el proceso. Las presiones alcanzadas en el reactor dependen de la profundidad del pozo y la densidad del fluido, que varían con la temperatura y el contenido de gas. Para pozos con profundidades de 1200-1500 m, las presiones que se alcanzan son de 8,5 a 11 MPa [167,174].

Además, otra ventaja de este proceso es que el reactor de tubos concéntricos también actúa como intercambiador de calor, donde el flujo de afluente que desciende por el tubo se calienta con el efluente ascendente. La oxidación comienza a 177 °C y aumenta a través del calor liberado por la reacción de oxidación. El sistema de intercambio de calor se mantiene una temperatura de 280 °C en el fondo del reactor, Tabla 1.17. Después del intercambio de calor con los tubos la temperatura disminuye, hasta que, al salir del sistema, el efluente se encuentra a una temperatura de 50 °C [174].

Asimismo, el reactor está diseñado para un flujo turbulento de afluente y oxígeno en el tubo de bajada dando una excelente transferencia de materia y de calor entre las fases gaseosa y líquida. El tiempo de residencia dentro del reactor es de aproximadamente 1 h, con un tiempo de 30 a 40 min en la zona de reacción [167].

1.5.3.4. Proceso Kenox

El proceso Kenox se desarrolló en 1980 por la Kenox Corporation de Canadá y la primera unidad de demostración de tamaño comercial se instaló en 1986. El proceso presenta un reactor que incorpora elementos novedosos como mezcla estática y energía de ultrasonido [181,212]. El reactor Kenox consta de dos capas concéntricas. Un dispositivo de mezcla estático ubicado en el cilindro interior facilita el contacto íntimo del aire y líquido. Además, una sonda ultrasónica se encuentra en la región superior del reactor. Las principales ventajas del sistema son una reducción significativa en el coste de capital junto con mayores rendimientos en la reducción de la DQO, incluido la destrucción del ácido acético. Una desventaja del uso de una unidad de bombeo dentro del reactor Kenox es el consumo de energía, el requisito de mantenimiento y la necesidad de un sello de alta presión [167].

El reactor normalmente opera a temperaturas entre 200 y 240 °C y presiones entre 4,1 y 4,7 MPa. Para la mayoría de las aplicaciones, un tiempo de residencia de unos 40 min es aceptable, Tabla 1.17.

En su diagrama de flujo, la configuración del proceso Kenox dispone de un acondicionador de pH para la corriente de entrada de las aguas residuales, donde se ajusta el pH en un valor de 4, para luego calentarse a la temperatura de entrada requerida. Cuando la corriente sale del reactor se enfría y se encuentra con un separador de fases para apartar la fase gaseosa de la líquida, que se trata biológicamente [167].

1.5.3.5. Proceso Oxyjet

El proceso Oxyjet fue desarrollado por investigadores de España y Canadá basada en mezcladores rotativos a chorro (*jet mixers*) y reactores tubulares. El objetivo que busca este proceso es un régimen de flujo con alta área interfacial que maximiza la transferencia de oxígeno a la fase líquida permitiendo el control cinético. El mezclador rotativo a chorro, al cual entran las dos fases del sistema, dispersa el líquido en gotitas que crean una niebla de dos fases. El diámetro medio de las gotas se estima en micras, consiguiendo una gran área interfacial para la transferencia de materia [167].

Después del mezclador, la neblina de dos fases fluye a través de un reactor tubular donde se oxidan rápidamente los compuestos orgánicos en un régimen cinéticamente controlado, que reduce el tiempo de residencia requerido en el sistema en comparación con la tecnología de burbujas convencional, Tabla 1.17. Además, es un proceso en el que es posible agregar un catalizador y/u otro oxidante para completar la oxidación.

1.5.4. PROCESOS COMERCIALES DE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA

1.5.4.1. Procesos comerciales catalíticos homogéneos

El proceso Bayer LOPROX (*Low Pressure wet Oxidation*) surgió en la década de 1970 a raíz de las investigaciones realizadas por Bayer, quien descubrió que las aguas residuales que contienen compuestos difíciles de tratar biológicamente podrían pretratarse en condiciones suaves en un proceso de oxidación por aire húmedo [159,167].

El proceso LOPROX utiliza una sal de Fe^{2+} con un co-catalizador orgánico (sustancias orgánicas formadoras de quinonas). Durante la reacción, que opera a temperaturas entre 150 y 200 °C y presiones entre 5 y 20 bar, se produce H_2O_2 como intermedio de reacción, en la formación de quinonas, Tabla 1.18. La combinación de H_2O_2 y Fe^{2+} produce el radical hidroxilo que puede reaccionar con los compuestos orgánicos. Normalmente, el proceso es adecuado para cargas de DQO entre 5 y 100 g L^{-1} . Para compensar la temperatura de reacción suave, el tiempo de retención es de 1 a 3 h. A una temperatura de reacción de 150 °C es suficiente para una concentración de DQO de aproximadamente 10 g L^{-1} de efluente para permitir que el proceso se lleve a cabo de forma

autotérmica [166]. Su capacidad de eliminación de DQO llega al 90%, con un grado de mineralización del 60-65% [159].

Tabla 1.18. Condiciones de operación de los procesos comerciales con catalizadores homogéneos de CWAO (*adaptado de [174,213]*).

Proceso	T (°C)	P (bar)	Catalizador/oxidante	Aplicación
LOPROX	<200	5-20	Fe ²⁺ - ácido/O ₂	Desechos químicos/farmacéuticos
Ciba-Geigy	≈300	≈15	Cu ²⁺ /aire	Desechos químicos/farmacéuticos
WPO	90-130	1-5	Fe-Cu-Mn/H ₂ O ₂	Descontaminación de acuíferos
ATHOS	235-250	45-55	Cu ²⁺ / O ₂	Lodos residuales

El proceso Bayer LOPROX ha tratado con éxito una variedad de residuos, incluidos los flujos de residuos de las fábricas de papel, las aguas residuales de terrenos y lodos de depuradora municipal [167].

En la Figura 1.24 se detalla el diagrama de flujo del proceso LOPROX en el que la corriente de alimentación de las aguas residuales se precalienta inicialmente en un intercambiador de contracorriente donde el calor se recupera del efluente del reactor. La alimentación luego pasa a través del reactor, que es una columna de burbujeo de una o varias etapas dependiendo tanto de las características de las aguas residuales como del contenido de sólidos. El oxígeno puro se inyecta en la corriente de alimentación al reactor y se distribuye como burbujas. Después del reactor, el efluente caliente se enfría en el intercambiador de calor antes de que baje la presión a través de la válvula de control. Luego, el efluente se separa en líquido y gas antes del procesamiento posterior. Para temperaturas de hasta 160 °C, los equipos en la parte caliente de la planta están contruidos con material revestido con politetrafluoroetileno o vidrio. Para temperaturas más altas, titanio o aleaciones de Pd con titanio son las que se seleccionan porque son resistentes a temperaturas de hasta 200 °C incluso a altas concentraciones de cloruro.

El proceso Ciba-Geigy utiliza una sal de Cu²⁺ como catalizador, que se separa mediante precipitación como sulfuro de cobre, y se recicla al reactor, que está revestido con titanio para resistir la corrosión. Este proceso se instaló en Alemania y Suiza en la década de 1990, consiguiendo altas eficiencias de oxidación (95-99%) sobre residuos químicos refractarios y farmacéuticos a altas temperatura (300 °C) y 15 bar, Tabla 1.18. Recientemente, este proceso se ha comercializado para tratamiento de aguas residuales industriales y lodos de depuradora, tanto en versiones catalizadas como no catalizadas. Tales temperaturas, junto con la catálisis de cobre son esenciales para la oxidación del ácido acético, pero el amoníaco todavía está presente en los residuos tratados [159,166].

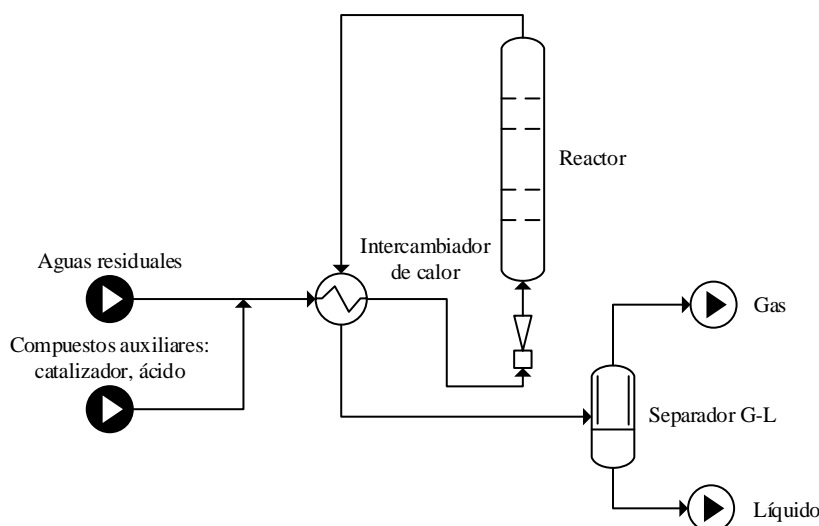


Figura 1.24. Diagrama de flujo de proceso del proceso LOPROX (adaptado de [167]).

El proceso IT Envirosience utiliza un sistema co-catalítico homogéneo soluble en agua. El catalizador, que originalmente consistía en aniones de bromuro y nitrato en una disolución de ácido acuoso, fue patentado en 1972 y asignado a la compañía Dow Chemical. IT Envirosience, posteriormente, obtuvo los derechos del sistema de co-catalizador y desarrolló un catalizador más eficaz, que consta de bromuro, nitrato e iones de manganeso en una disolución ácida, por lo que se asignó una nueva patente en 1981. El catalizador realiza tres funciones que mejoran el proceso de oxidación, siendo éstos: la fijación del oxígeno, la generación de radicales y la oxidación orgánica. En la fijación de oxígeno el catalizador aumenta la transferencia de oxígeno a la disolución acuosa mediante reacciones en fase gas y líquida de componentes del catalizador con materia orgánica presente en el reactor. Se confirmó que se forma el radical bromuro, que es un oxidante fuerte capaz de sustraer hidrógenos de moléculas orgánicas que aumentan la velocidad de destrucción [167].

El proceso WPO también pertenece al grupo de catalizadores homogéneos. Desarrollado por el IDE y el INSA (Francia), es un proceso derivado del método Fenton. Utiliza como oxidante peróxido de hidrógeno y como catalizador Fe^{2+} en un medio ácido (pH=3). Opera a 90-130 °C y 1-5 bar con eficacias de oxidación hasta el 98%, Tabla 1.18. El catalizador se recupera mediante precipitación elevando el pH. Se han instalado varias unidades de demostración en Francia y España en 1992 en acuíferos tanto en Madrid como en Barcelona [159,167].

El proceso ATHOS se ha diseñado para el tratamiento de lodos residuales e incluye las etapas de: preparación de lodos, oxidación, recuperación de calor y deshidratación de sólidos residuales. La reacción se lleva a cabo en un reactor con recirculación, asegurando una mezcla completa, con oxígeno como oxidante a temperaturas de 235-250 °C y presiones de 45 a 55 bar, Tabla 1.18. El diseño de la planta está destinado a lograr tiempos de residencia de 1 h [174].

1.5.4.2. Procesos comerciales catalíticos heterogéneos

La primera patente de un método heterogéneo de oxidación húmeda catalítica se registra en 1950 (DuPont) y utilizaba un catalizador heterogéneo basado en óxidos de Mn/Zn/Cu para la oxidación de compuestos orgánicos en efluentes industriales a temperaturas en el intervalo 120-200 °C. Los principales procesos comerciales basados en catálisis heterogénea se desarrollaron en Japón utilizando metales preciosos soportados sobre óxidos de titanio y circonio [159,214].

El proceso NS-LC fue desarrollado por Nippon Shokubai en Japón a finales de 1980, teniendo instaladas en 1996 diez plantas [165]. Este proceso usa como catalizador un panel o monolito de Pt-Pd/TiO₂-ZrO₂. El flujo bifásico en los monolitos da un amplio intervalo de velocidades de la fase gas y líquida (flujo gas-líquido segmentado) en el que el gas y líquido se alternan en el contacto con el catalizador, manteniendo siempre mojado el catalizador. Con esto se consigue una mejora significativa de la transferencia de materia y previene de la deposición de sólidos. Este proceso opera en un intervalo de temperaturas de funcionamiento de 160-270 °C, una presión de 0,9 a 8 MPa y con un tiempo de residencia de 1 h [166,167], Tabla 1.19. En estas condiciones, se obtiene una conversión superior al 99% en contaminantes como fenol, formaldehído, ácido acético y glucosa. Sin el empleo de este catalizador, las eficiencias de eliminación serían del 5% al 50%. El catalizador es capaz de tratar desechos orgánicos, incluidos compuestos que contienen nitrógeno, azufre o halógenos, con actividad catalítica duradera. Además, cualquier nitrógeno en el compuesto se descompone en nitrógeno gaseoso. El uso de este catalizador para el tratamiento de compuestos orgánicos que contienen azufre y halógenos es mejor realizarlo en condiciones básicas, porque las condiciones ácidas acortan la vida útil del equipo que se utiliza [174].

Tabla 1.19. Condiciones de operación de los procesos comerciales con catalizadores heterogéneos de CWAQ (*adaptado de [174,181,213]*).

Proceso	T (°C)	P (bar)	Catalizador/oxidante	Aplicación
NS-LC	220	4	Pt-Pd/TiO ₂ -ZrO ₂	Aguas residuales
Osaka Gas	250	70	Metales nobles o metales base/TiO ₂ -ZrO ₂	Efluentes de coquería, refinería y aguas residuales
Kurita	>100	n.e.	Pt soportado	Residuos amoniacales

n.e.: no especificado

El proceso Osaka Gas es similar al proceso ZIMPRO excepto por la inclusión de un catalizador heterogéneo en el reactor, suministrado en forma de esferas o panel. El catalizador está compuesto del soporte (un sistema de uno o dos elementos), que es titania o zirconia; junto con la fase activa, que puede ser una mezcla de dos o más metales preciosos o metales base como Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Ru, Pt, Cu, Au y W. Las condiciones de funcionamiento, incluida la temperatura, la presión y el pH inicial varían dependiendo

de la composición de los residuos y la eficiencia de la destrucción requerida [166,167]. La versatilidad del proceso es amplia. Se ha utilizado para efluentes de coquerías y otros procesos de refinería que generan efluentes cianurados. Se obtuvieron en el tratamiento de aguas residuales de licor gaseoso de hornos de coque 11000 h de funcionamiento continuo, operando a 250 °C y 70 bar, sin cambios en la actividad catalítica, permitiendo reducir la DOQ de 5870 g L⁻¹ a valores inferiores a 10 ppm en un tiempo espacial de 24 min. Al catalizador se le supone una vida en actividad de 8 años [159].

Además, el proceso puede ser utilizado para destruir una variedad de aguas residuales y lodos incluyendo lodos de depuradora, aguas residuales de nitrato de amonio, residuos domésticos y residuos farmacéuticos. Asimismo, los catalizadores utilizados para el tratamiento de compuestos que contienen nitrógeno (por ejemplo, amoniaco, sales de amonio y nitratos) logrará una conversión prácticamente completa del contenido de nitrógeno en nitrógeno gaseoso [167].

El proceso Kurita no es propiamente un proceso de oxidación de materia orgánica, sino que se ha desarrollado para oxidar el amoniaco selectivamente procedente de aguas amoniacaes a N₂ y N₂O utilizando nitritos a 170 °C sobre un catalizador de platino soportado. Con esta tecnología se han referido resultados aceptables a temperaturas menores de 100 °C [159,166].

Otros procesos más recientes son: el proceso ORCAN de Suiza con Fe²⁺ como catalizador opera a 120 °C y 30 bar con aire como oxidante en proporción estequiométrica; el proceso de Anjou Recherche/OTV de Francia, que opera 235 °C, 70 bar y un tiempo de residencia de 1 h con la posibilidad de un proceso homogéneo (disolución de Cu²⁺ como catalizador) o heterogéneo (Cu²⁺ soportado sobre óxido de cobre), el proceso de Rhône-Poulenc a 200 °C, 40 bar y Ru sobre carbón parece ser eficiente para la eliminación de ácido acético; y el proceso CALIPHOX, desarrollado entre Italia y Eslovenia, basado en el trabajo de Levec y Pintar, opera a 180 °C, 40 bar y un catalizador de CuO-ZnO-Al₂O₃ [165,166,176].

1.6. NANOESFERAS DE CARBONO

En los últimos años las nanoesferas de carbono han crecido en popularidad por pertenecer a los nanomateriales, siendo una nueva línea de investigación abordada.

1.6.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES

Las primeras síntesis de nanoesferas de carbono datan del año 2000 con el equipo de Serp y col. (2001) [215,216]. Las nanoesferas de carbono han sido consideradas como una plataforma ideal por: sus buenas condiciones térmicas, estabilidad en atmósfera inerte, naturaleza hidrofóbica intrínseca, presencia de grandes grupos funcionales que facilitan la

carga de metal, y morfología esférica que garantiza una rápida transferencia de materia y unos efectos por viscosidad mínima [217–220].

En su disposición esférica, las láminas de carbono que forman las nanoesferas de carbono son normalmente capas no cerradas como copos ondulantes que siguen la curvatura, es decir, no son conchas cerradas sino más bien copos ondulantes que siguen la curvatura de la esfera, creando muchos bordes abiertos en la superficie [221,222]. A diferencia del fullereno, C_{60} , químicamente inerte, las escamas de carbono no cerradas proporcionan enlaces reactivos en su superficie le proporcionan a las esferas un alta actividad química permitiendo las reacciones en la superficie, estableciéndolas como buenas candidatas para catalizadores y aplicaciones de adsorción [222,223].

En realidad, las esferas de carbono son un material antiguo, mientras que las esferas de carbono en el intervalo nanométrico son bastante recientes. En los últimos diez años, ha sido posible precisamente controlar el tamaño de las partículas, la superficie, el tamaño de los poros, la composición química y la dispersión de las nanoesferas de carbono en función del proceso de síntesis [208].

1.6.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y APLICACIONES

A lo largo de las últimas décadas han sido numerosos los métodos de síntesis para conseguir elaborar las nanoesferas de carbono pudiendo controlar diversos parámetros de tamaño, forma y propiedades fisicoquímicas. Son numerosos los trabajos que informan de diversas recetas para la preparación de nanoesferas de carbono debido a sus posibles aplicaciones que van desde adsorción, catálisis heterogénea, descontaminación ambiental, almacenamiento de energía y administración de fármacos [224,225]. En esta sección se hace una recopilación de las más importantes y se ponen algunos ejemplos relevantes de síntesis con los reactivos utilizados, ya que no existe una fórmula única de producir estos materiales.

1.6.2.1. Nanoesferas de carbono mediante la carbonización hidrotérmica de azúcares

La carbonización hidrotérmica es un proceso simple establecido hace algo más de un siglo, cuando Bergius en 1913 llevó a cabo el proceso hidrotérmico de transformación de la celulosa en materiales similares al carbón [226]. La carbonización hidrotérmica puede definirse como la aceleración artificial de la descomposición, policondensación y polimerización de carbohidratos hacia polímeros de carbono altamente reticulados a baja temperatura ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presiones autogeneradas ($\approx 1\text{ MPa}$). Curiosamente la carbonización hidrotérmica conduce a la formación de micro/nanoesferas de carbono. Recientes trabajos sobre la síntesis sostenible de carbono destaca los méritos de la carbonización hidrotérmica en la transformación factible de sistemas basados en azúcar, como glucosa, fructosa, celulosa y biomasa cruda [227].

Durante un proceso de carbonización hidrotérmica general, los carbohidratos se descomponen inicialmente en hidroximetilfurfural y luego tiene lugar la polimerización-policondensación con la formación de pequeños núcleos. Estos núcleos crecen según el modelo de LaMer hasta que todos los "monómeros" se han consumido y se alcanza el tamaño final de la partícula. La síntesis por carbonización hidrotérmica de precursores simples de carbohidrato con concentraciones entre 10 a 30% en peso encabezan las nanoesferas de carbono con diámetros de 500 nm. Sin embargo, estos sólidos sintetizados son materiales macizos sin porosidad, por lo que se han introducido recientemente diversos aditivos o catalizadores en el proceso de carbonización hidrotérmica para dirigir la porosidad [228].

Nanoesferas macizas obtenidas por el proceso de carbonización hidrotérmica

En el pasado, la biomasa o precursores derivados de la biomasa han sido tratados por carbonización hidrotérmica, incluidas moléculas simples (por ejemplo, hidroximetilfurfural), azúcares (por ejemplo, glucosa, fructosa, xilosa, celulosa, almidón) y materias primas (por ejemplo, microalgas). En estos casos las esferas de carbono tenían tamaños entre 500 nm y 10 mm y los factores que controlaban el tamaño eran: la concentración de precursores y la temperatura de reacción, principalmente [229]. Dado que las propiedades del agua, por su capacidad solvente y comportamiento de reacción, cambiarían sustancialmente con un aumento de temperatura bajo presiones autogeneradas, las esferas coloidales sufrirían una polimerización más profunda [230].

La carbonización hidrotérmica es una herramienta versátil para producir nanoesferas funcionalizadas de carbono, ya que los monómeros específicos solubles en agua podrían añadirse a la mezcla mediante el acoplamiento con hidroximetilfurfural, obteniendo nanoesferas de carbono con grupos funcionales superficiales, lo que puede llegar a conferir a las nanoesferas actividad catalítica para transformaciones orgánicas como la transesterificación y condensaciones de Diels-Alder o Knoevenagel [208].

Nanoesferas porosas obtenidas por el proceso de carbonización hidrotérmica

Un gran número de investigaciones se han llevado a cabo con el uso de aditivos para el control del tamaño de la esfera, ofreciendo importantes porosidades [208]. Baccile y col. (2010) probaron la carbonización hidrotérmica de glucosa con ovoalbúmina (principal proteína de la clara del huevo) dando como resultado esponjosas nanoesferas de carbono de entre 20 y 50 nm [231]. Esta proteína en la síntesis estabilizó las superficies de las nanopartículas de carbono más pequeñas, que resultaron ser inestables y se agregaron hacia redes ya vinculadas con dominios mesoporosos.

Para controlar las nanoesferas durante el proceso de carbonización hidrotérmica, Fellingner y col. (2012) añadieron borato de sodio (bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) como agente director de la nanoestructura. El tamaño de las nanoesferas de carbono podrían adaptarse bien por debajo de los 50 nm y utilizando concentraciones relativamente altas de bórax podría llegar

a ser inferior a 7 nm [232]. Además, estas nanoesferas podrían ser porosas, muy adecuado para su uso en catálisis heterogénea y aplicaciones electroquímicas.

Después de controlar la carbonización hidrotérmica mediante el uso de bórax, Zhang y col. (2013) introdujo líquidos iónicos polimerizados como aditivos inteligentes en el proceso de carbonización hidrotérmica para la estabilización efectiva de la nanoesferas de carbono incluso en cantidades muy bajas (por ejemplo, 0,05% en peso) [233]. Estos líquidos iónicos polimerizados podrían reducir de manera eficiente el tamaño de partícula desde 2,3 μm a menos de 50 nm. Con estos líquidos iónicos las nanoesferas primarias se podían estabilizar y permitían el crecimiento solo por adiciones de monómeros. La carga de los líquidos iónicos introduce la repulsión electrostática para estabilizar las nanoesferas y minimizar su aglomeración.

Además de los estabilizadores para el proceso de carbonización hidrotérmica, las nanopartículas de látex son interesantes para la síntesis de materiales esféricos huecos. White y col. (2010) presentaron la síntesis de nanoesferas huecas de carbono a partir de glucosa, y las nanopartículas de látex de poliestireno terminadas en grupos hidroxilo las seleccionaron como superficie adecuada para los enlaces de hidrógeno en los que pudiera tener lugar la descomposición y polimerización de la glucosa [234]. El material compuesto luego se calentó a la temperatura deseada para eliminar la plantilla del polímero y al mismo tiempo grafitizar la cáscara carbonosa. Estas nanoesferas de carbono huecas fueron utilizadas como materiales anódicos para baterías a base de sodio y exhibieron una excelente actividad y velocidad de capacidad [235].

Más tarde, un compuesto copolimérico de plantilla blanda (ácido plurónico F127) también se introdujo en el proceso de carbonización hidrotérmica. Dado que los polímeros no son estables a la temperatura típica del proceso carbonización hidrotérmica (por ejemplo entre 180 y 240 °C para la glucosa), Kubo y col. (2011) introdujeron la fructosa como fuente de carbono a 130 °C y el F127 se eliminó por pirólisis a 550 °C en atmósfera de N_2 [236]. En general, el tratamiento térmico (por ejemplo, entre 550 y 1000 °C) en atmósfera de N_2 o Ar se puede utilizar en la carbonización hidrotérmica para la obtención de materiales de carbono microporosos.

En general, los métodos de carbonización hidrotérmica convencionales consisten en el tratamiento usando un reactor autoclave durante varias horas (por ejemplo, 8-24 h). Sin embargo, la irradiación de microondas puede calentar uniformemente las reacciones a la temperatura deseada rápidamente mediante la transferencia selectiva de energía a disolventes polares absorbentes de microondas [237].

1.6.2.2. Nanoesferas de carbono a partir de la reacción Friedel-Craft con la inducción de precursores poliaromáticos

La ruta hacia polímeros porosos hiperreticulados que implican la alquilación de Friedel-Crafts de monómeros aromáticos usando un reticulante en presencia de un ácido

de Lewis fue recientemente demostrado [225]. Los polímeros poseían formas esféricas y se han desarrollado para la síntesis sin plantilla de nanoesferas de carbono. Ouyang y col. (2013) informaron de la producción de nanoesferas de carbono microporosas y altamente monodispersas con diámetros alrededor de 190 nm con una síntesis de hiperreticulación fácil consistente en la reacción de polimerización, un tratamiento hidrotérmico y una pirólisis a 900 °C con N₂ durante 3 h [238]. Las nanoesferas de poliestireno monodisperso con divinilbenceno fueron inicialmente preparadas como precursor, seguido de un procedimiento simple de hiperreticulación basado en la reacción de Friedel-Crafts de cadenas de poliestireno con el CCl₄ como reticulante y el catalizador AlCl₃. Esas esferas poliméricas se podían transformar con éxito en nanoesferas de carbono microporosas y monodispersas mediante la pirólisis con un tratamiento hidrotérmico previo. El tratamiento hidrotérmico es necesario, ya que el tratamiento directo de la pirólisis de nanoesferas poliméricas daría lugar a graves aglomeración de partículas, reduciendo su área BET (Brunauer, Emmett y Teller) de 1357 a 542 m² g⁻¹.

Huang y col. (2013) llevaron a cabo experimentos para la elaboración de esferas de carbono sin plantillas para la interconexión [239]. Los precursores poliaromáticos se sintetizaron a partir de hidrocarburos aromáticos, como naftaleno, pireno, antraceno y fenantreno usando cloruro de zinc como el catalizador Friedel-Crafts y clorometil metil éter como reticulante. Así el material que fabricaron tenía una superficie de hasta 455 m² g⁻¹.

Estas nanoesferas de polímero producidas por la reacción de Friedel-Crafts, basada en la reticulación de abundantes monómeros orgánicos (por ejemplo, estireno) con un catalizador ácido de Lewis, proporcionan un estrategia económica, directa y escalable para nanoesferas de carbono, ya que todos los materiales de partida son abundantes y no se necesitan plantillas, aunque los tamaños de poros aún no se han controlado, por lo que es un tema para estudios futuros [208].

1.6.2.3. Nanoesferas de carbono a través del método modificado de Stöber

El método Stöber publicado en 1968 es un método bien establecido para la ruta hacia la síntesis de esferas de sílice con diámetro controlado y tamaño de partícula uniforme [240]. Es un método simple a través de la hidrólisis catalizada por el ión amonio y la condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) en mezclas de etanol-agua [208].

Las resinas de resorcinol-formaldehído son prometedores precursores de carbono para síntesis de plantillas [241]. El resorcinol reacciona con el formaldehído para formar una especie de columna vertebral reticulada con una red de enlaces de hidrógeno. Las principales vías de reacción entre el resorcinol y formaldehído contienen: la reacción de adición para formar derivados de hidroximetilo (-CH₂OH) de resorcinol y la condensación de los derivados de hidroximetilo para formar puentes metileno (-CH₂-) y éter de metileno (-CH₂OCH₂-) mediante la eliminación de agua, lo que resulta en una red de la resina

polimerizada de resorcinol-formaldehído. El mecanismo de polimerización y la estructura del resorcinol-formaldehído en condiciones básicas son similares a los del método sol-gel de sílice.

Así, en 2011, se utilizó con éxito una síntesis Stöber modificada para la fabricación de nanoesferas de carbono. Liu y col. (2011) informaron por primera vez de la síntesis controlada de nanoesferas de carbono por polimerización de resorcinol y formaldehído en una disolución de etanol, agua y NH_4OH , seguido de una pirólisis con N_2 a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h y $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h [242], consiguiendo de nanoesferas de carbono entre 500 y 900 nm. La pirólisis producía porosidad por la descomposición de especies inestables en el interior. Tanaka y col. (2012) estudiaron para esta misma síntesis los efectos del tiempo de reacción, concentración de etanol y NH_4OH , y la temperatura de pirólisis, para la forma y el tamaño medio de las partículas; y analizaron el comportamiento de almacenamiento/transferencia de iones de las nanoesferas de carbono en un condensador eléctrico de doble capa [243].

Asimismo, se investigaron más rutas combinadas basadas en la síntesis de Stöber de las nanoesferas de carbono. Se utilizaron: formadehído, resorcinol y el copolímero F127 con agua, etanol y NH_4OH obteniendo nanoesferas de tamaños entre 30 y 100 nm [224]. Además, estos autores informaron de tres rutas más de síntesis, todas ellas dando un tamaño de partícula desde los 300 a 900 nm. El hecho de añadir diferentes pasos, como, por ejemplo: una activación después de la síntesis con impregnación de KOH y un tratamiento térmico posterior [244,245]; la activación con CO_2 entre 850 y $950\text{ }^\circ\text{C}$ después de la etapa de pirólisis [246]; o la adición de oxalato potásico ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) en la disolución de agua, etanol, hidróxido de amonio y resorcinol antes de verter el formaldehído [247], permitieron incrementar enormemente el área BET llegando a valores de $2905\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, y cuyos autores utilizaron para la adsorción de CO_2 o para capacitores electroquímicos.

La forma de reacción del método de Stöber también puede afectar a la copolimerización y policondensación de resorcinol y formaldehído y, por tanto, una variante con tiempos de reacción muy cortos sería la técnica de síntesis a partir de ultrasonidos, que permitiría el ensamblaje de las resinas en menos de 5 min, debido a las especies activas y radicales libres producidos en el disolvente formado por el agua, etanol e hidróxido de amonio [248].

Recientemente, materiales de carbono dopados con heteroátomos (como N, B, F, y S) se han convertido en un tema de gran interés, ya que puede considerarse una herramienta para el ajuste de propiedades del carbono y al mismo tiempo puede permitir crear un material con características atractivas para muchos más usos, incluyendo electrodos para reacciones de reducción de oxígeno, catálisis sin metales, y captura de CO_2 [249,250]. Zhang y col. (2014) demostró que estos materiales de carbono pueden utilizarse como soporte para catalizadores [249].

Algo parecido a la química del fenol-formaldehído pasaría con la biomolécula de dopamina con el catecol y grupos amina que pueden reaccionar en la autopolimerización a valores de pH alcalino y formar películas reticuladas de polidopamina [251]. Liu y col. (2011) por primera vez mostraron la posibilidad de utilizar la dopamina, que no es tóxica y es sostenible, como fuente de carbono. La polidopamina podría recubrir fácilmente las superficies de las nanoesferas de sílice, seguido de una pirólisis para la eliminación de plantillas, lo que conduce a nanoesferas de carbono huecas. Una variante que realizaron fue la adición de Au/sílice en la síntesis y así consiguieron un catalizador para la reducción de 4-nitrofenol [252].

La síntesis modificada de Stöber de nanoesferas de carbono se ha extendido fácilmente a la preparación de nanopartículas metálicas para formar diversos compuestos que pueden ser catalíticos con estructuras “yema-cáscara” o “cáscara-núcleo”. Así, Liu y col. (2014) consiguieron sintetizar en un solo paso catalizadores de nanoestructuras de carbono de yema-cáscara, donde había nanoesferas huecas con Au en su interior de alta calidad. Este material exhibió un alto rendimiento catalítico durante la reacción de reducción del o-nitrofenol [253]. De forma similar, otros autores sintetizaron catalizadores de Ag introducidos en nanoesferas huecas de carbono con la misma estructura de yema-cáscara [254]. Las nanopartículas muy dispersas de metal en la superficie de las nanoesferas de carbono aumenta la superficie activa del metal, como es el caso de la investigación llevada a cabo por Choma y col. (2012) que sintetizaron las nanoesferas de carbono y luego depositaron Au en su superficie quedando una estructura carcasa-núcleo [255].

1.6.2.4. Nanoesferas de carbono por autoensamblaje

Desde 1995 se estudian los materiales mesoestructurados gracias a la invención de autoensamblaje de un tensioactivo para la fabricación de sílice mesoporoso altamente ordenado [208]. En 2004 el grupo de Dai mostró por primera vez la posibilidad de construir películas de carbono mesoporosas ordenadas a través de un autoensamblaje orgánico-orgánico entre resorcinol-formaldehído y poliestireno-poli(4-vinilpiridina), introduciendo la estrategia del autoensamblaje para la comunidad mesoporosa del carbono [256]. Desde entonces, una serie de materiales de carbono mesoporosos ordenados se han perseguido a través del autoensamblaje de copolímeros de bloque, y ciertamente las nanoesferas de carbono forman una familia importante entre ellos. Sin embargo, la fabricación exitosa de nanoesferas de carbono mesoporosas es una historia reciente.

En 2010, Fang y col. (2010) informó de una ruta hidrotérmica de baja concentración para sintetizar nanopartículas de carbono altamente ordenadas con una morfología esférica y tamaños uniformes (20-140 nm) [257]. El control de la concentración les permitió controlar el tamaño de las partículas: el reactivo se encontraba a una concentración de 10^{-7} mol L⁻¹ para evitar la reticulación excesiva. En su síntesis, emplearon el ácido

plurónico F127 como plantilla y una resina fenólica como fuente de carbono. Las nanoesferas que obtuvieron mostraron baja citotoxicidad y excelente permeabilidad celular. El procedimiento que siguieron fue mezclar la resina fenólica y el ácido plurónico F127 a 70 °C durante 18 h. En ese momento obtuvieron las monomicelas, que diluyeron y sometieron a un tratamiento hidrotérmico a 130 °C durante 24 h para conseguir el agregado de estas. Mediante pirólisis a 700 °C con N₂ durante 3 h eliminaron el ácido plurónico F127 resultando la nanoesfera de carbono, con diámetros entre 20 y 140 nm en función de la concentración de reactivo (relación molar inicial del fenol/agua 1:200, 1:250, 1:320 y 1:450). Las áreas de superficie BET estaban comprendidas entre 894 y 1131 m² g⁻¹.

Otra síntesis parecida fue la llevada a cabo por Zhu y col. (2016) en la que mezclaron resorcinol/formaldehído/HCl/ácido plurónico F127 en una razón molar de 1:2:40:0,016 donde el HCl 2M estaba diluido en 5 mL de etanol y 35 mL de agua. El material se pirolizaba primero a 410 °C durante 3 h y después a 800 °C durante 3 h en una atmósfera de N₂, obteniendo un tamaño de partícula inferior a 200 nm, que utilizaron para adsorber el fármaco itraconazole (antifúngico) [209].

El autoensamblaje orgánico-orgánico en espacios reducidos como los espacios esféricos de un molde inorgánico también dio lugar a la formación de nanoesferas de carbono. Esto fue demostrado por Schuster y col. (2012) quienes a partir de sílice y polimetilmetacrilato, una resina (precursor del carbono), tetraetilortosilicato (como precursor de sílice) y el F127 (como plantilla de estructura) obtuvieron nanoesferas de carbono de 300 nm de diámetro [258]. Las razones molares que se emplearon para la síntesis fueron los siguientes: ácido plurónico F127/resol/TEOS/etanol/HCl/H₂O 1:0,5:2,08:12:0,0073:1.

La monodispersidad de las nanoesferas de carbono con tamaño exactamente controlados fue introducida por Wang y col. (2011) quienes a partir de un proceso basado en una disolución que utiliza resorcinol (R), formaldehído (F) y 1,6-diaminohexano (DAH) como monómeros y F127 como plantilla a temperaturas programadas consiguieron nanoesferas de 105 a 250 nm. La razón molar empleada fue: R/F/DAH/F127 1:2:0,25:0,004 [259]. Posteriormente, sintetizaron también catalizadores basados en paladio soportado en nanoesferas de carbono al 1% en peso, a partir de una complejación y una activación a 500 °C durante 3 h en atmósfera de argón, con una actividad catalítica demostrada, reutilización y capacidad de regeneración en la oxidación aeróbica de alcohol bencílico a benzaldehído a presión atmosférica durante 2 h a 80 °C.

Además de los enlaces de hidrógeno entre el monómero y la plantilla blanda, la interacción electrostática entre los pares de iones podría contribuir al autoensamblaje orgánico-orgánico, que fue constatado por la síntesis de Lu y col. (2010) quienes prepararon esferas de carbono huecos con diámetros uniformes alrededor de 1,2 μm y espesor de cáscara de 130 nm [260]. Su síntesis consistía en la adición de ácido 2,4-dihidroxibenzoico en presencia de lisina y F127, eliminando selectivamente la parte

interior con agua y mediante la pirólisis en Ar a 850 °C durante 3h. Si se quisieran obtener nanoesferas gráficas huecas se tendría que adicionar un catalizador de grafitización (especies de Fe), así estas nanoesferas podrían ser separadas magnéticamente. Wang y col. (2011) sobre las nanoesferas de carbono huecas adicionaron Ag para conseguir un catalizador, que luego aplicaron para la reducción catalítica de 4-nitrofenol [261].

El método extendido de Stöber podría conducir a esferas de carbono microporosas, como es el caso de la síntesis controlada de nanoesferas de sílice. Inspirado en la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosas, Liu y col. (2013) prepararon nanoesferas ordenadas mesoporosas a partir de resorcinol y formaldehído con tamaños de partícula entre 80 y 40 nm y mesoporos de 3,5 nm de diámetro aproximadamente [219]. Utilizaron: el tensioactivo catiónico de fluorocarbono FC₄ y el copolímero tribloque F127, como plantillas; etanol y 1,3,5-trimetilbenceno, implicados como codisolventes orgánicos; y resorcinol y formaldehído, como precursores de carbono. La pirólisis que se llevó a cabo consistía en dos pasos con atmósfera de N₂: 400 °C durante 6 h y 800 °C durante 6 h. Estos materiales de carbono mostraron un desempeño sobresaliente en baterías de Li-S y reacciones de reducción de oxígeno.

Una estrategia de autoensamblaje asistida por sílice sería la polimerización de resoles fenólicos y tetraetilortosilicato en una mezcla de etanol, cloruro de hexadeciltrimetilamonio y amoniaco acuoso junto con resorcinol y formaldehído, que fue presentado por Qiao y col.(2013), quienes ajustando la razón molar de TEOS/resorcinol a 0,95 y 1,9 pudieron obtener nanoesferas macizas y huecas, respectivamente [262].

1.7. ELECCIÓN DEL TIPO DE REACTOR

La selección de un buen equipo para llevar a cabo las reacciones de CWAO depende de: dónde se encuentra la resistencia controlante en la expresión de la velocidad, las ventajas de un modelo de contacto sobre otro y la diferencia en el equipo auxiliar necesario. La economía global del sistema que considera estos tres factores determinará qué reactor es mejor.

La efectividad y viabilidad económica con la que el proceso de CWAO se aplica a problemas industriales están muy influenciadas por la elección del concepto de reactor y su diseño detallado. El proceso de CWAO plantea importantes desafíos para la ingeniería y el diseño de reactores químicos. Como muestra Iliuta y col. (2001), esto se debe a que existen: (i) reacciones multifase, (ii) elevadas temperaturas y presiones de reacción y (iii) un mecanismo de reacción complejo [263]. En reactores multifásicos, las relaciones complejas entre parámetros tales como la cinética química, la termodinámica, la interfase, la intrafase, el transporte de materia intrapartícula, los patrones de flujo y la hidrodinámica determinan e influyen la transferencia de materia de los reactivos. Se han desarrollado

modelos complejos para evaluar la influencia de la humectación del catalizador, los coeficientes de transferencia de materia de la interfase, el coeficiente de difusión efectiva intrapartícula y el coeficiente de dispersión axial en la CWAQ.

En esta tesis se ha llevado a cabo la oxidación húmeda catalítica en un reactor discontinuo de tanque agitado y en un reactor continuo de filtro o lecho percolador o *trickle bed*.

1.8. OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA EN DISCONTINUO

1.8.1. REACTOR DISCONTINUO DE TANQUE AGITADO

El reactor discontinuo de mezcla perfecta consta de un tanque con un agitador y un sistema integral de calefacción/refrigeración. El reactor discontinuo de tanque agitado es un reactor discontinuo en el que los reactivos se cargan inicialmente en el reactor, se mezclan muy bien y se deja que reaccionen por cierto tiempo a una temperatura deseada. Después, la mezcla resultante se descarga. Esta es una operación en estado no estacionario en la que la composición va variando con el tiempo; sin embargo, esta en cada instante es uniforme en todos los puntos del reactor [173].

A escala industrial su tamaño varía entre 1 y 15000 L. Por lo general, se fabrican en acero, acero inoxidable, vidrio revestido de acero, vidrio o aleaciones. Los líquidos y sólidos suelen ser cargados a través de conexiones en la tapa del reactor, mientras que los vapores y gases también se alimentan a través de conexiones en la parte superior.

El reactor intermitente experimental es un sistema cerrado y opera por lo general isotérmicamente y a volumen constante, debido a la fácil interpretación de los resultados obtenidos en tales condiciones [173]. Cuando se habla de reactor discontinuo de volumen constante, se hace referencia al volumen de la mezcla reaccionante y no al volumen del reactor. Así, este término significa en realidad un sistema reaccionante de densidad constante. La mayoría de las reacciones en fase líquida y todas las reacciones en fase gaseosa que se efectúan en un recipiente de volumen constante pertenecen a esta categoría [173].

Las etapas de las que consta este tipo de reactor para funcionar son: carga, reacción, descarga y acondicionamiento. La operación discontinua requiere buena mezcla de los reactivos y productos y un buen intercambio de calor [264].

El sistema de intercambio de calor se puede producir a través de: una camisa, camisa y serpentín, un intercambiador de calor externo en un circuito cerrado o enfriamiento por condensación de vapor y reciclo, y camisa solo para la puesta en marcha y parada. Si se trata de una reacción exotérmica cuando esta empieza, se debe enfriar el recipiente haciendo circular por la camisa un fluido de enfriamiento. Generalmente se fija

una temperatura de consigna para poder controlar la temperatura de la masa reaccionante [265].

El sistema de agitación es el que hace que se produzca la agitación del fluido en el interior del reactor. Existen diferentes tipos de agitadores según el tipo de flujo que se busque y la viscosidad del fluido. Para un flujo axial se emplean hélices o tornillos de Arquímedes, para un flujo radial turbinas, para un flujo periférico el ancla y para un flujo axial periférico el tornillo de Arquímedes con la guía cilíndrica. Las turbinas se emplean para líquidos pocos viscosos ($< 10 \text{ Pa s}$) y las palas para líquidos viscosos ($> 10 \text{ Pa s}$). El vórtice que se pueda originar se controla con deflectores.

El agitador consta de un motor al que se conecta un eje el cual lleva montados los álabes o paletas. Hay una amplia variedad de diseños de paletas y normalmente ocupan aproximadamente $2/3$ del diámetro del reactor. Dicho agitador se suele colocar a $1/3$ de la base. En caso de manejar productos viscosos, se utilizan modelos en los que la paleta dista poco de la pared del recipiente.

1.8.2. APLICACIONES

Los reactores discontinuos se usan a escala de laboratorio en investigaciones para determinar la cinética de reacciones y a escala comercial en situaciones de producciones multiproducto y/o cuando se requieren volúmenes de producción pequeños (por ejemplo, en la industria farmacéutica) [173].

Las principales reacciones en las que se puede emplear este tipo de reactor son: nitraciones, sulfonaciones, hidrogenaciones, alquilaciones; y para la obtención de productos farmacéuticos, de química fina, colorantes y polímeros de poca producción.

1.8.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS

Este reactor discontinuo es un dispositivo relativamente sencillo, adaptable a experiencias de laboratorio en pequeña escala y no necesita muchos instrumentos o aparatos auxiliares [173]. Es muy flexible, ya que puede emplearse para fabricar diferentes productos. La inversión normalmente es pequeña, pero el coste de operación es elevado. La operación en discontinuo permite la posibilidad de parar y limpiar fácilmente.

Sin embargo, al tratarse de un proceso basado en cargas y descargas requiere un tiempo de parada inherente entre cargas. Además, el estado no estacionario implica el control del proceso y una uniformidad de producto más difícil de conseguir [266].

Estos sistemas por su configuración permiten una alta transferencia de materia externa (gas-líquido y líquido-sólido), baja resistencia intrapartícula, facilidad de adición y regeneración del catalizador y facilidad de gestión térmica.

Podrían existir algunas limitaciones en cuanto a la: separación del catalizador que en algunos casos es difícil, alta mezcla axial, baja carga del catalizador y alta proporción del líquido con respecto al sólido [174].

1.8.4. ECUACIONES PARA EL DISEÑO DE UN REACTOR DISCONTINUO

El punto de partida para cualquier diseño es el balance de materia que se expresa para cualquier reactivo o producto. En todos los sistemas se cumple la ecuación (1.5), planteada sobre el sistema de la Figura 1.25.

Se asume lo siguiente para la proposición de un modelo cinético:

1. Sin limitaciones de transferencia de materia o calor entre la fase gas y líquida, entre el líquido y el catalizador sólido o en el interior de las partículas de catalizador. El líquido está saturado de gas por completo en todo momento.
2. reacción isotérmica irreversible con respecto al reactivo en el líquido y reactivo gaseoso presente en exceso.
3. Las partículas de catalizador están completamente mojadas de líquido.
4. La reacción ocurre solo en la interfase líquido-catalizador.
5. No se produce vaporización ni condensación.
6. El volumen del sistema y la masa del catalizador son constantes durante la reacción.

$$\text{entrada} - \text{salida} + \text{generación} = \text{acumulación} \quad (1.5)$$

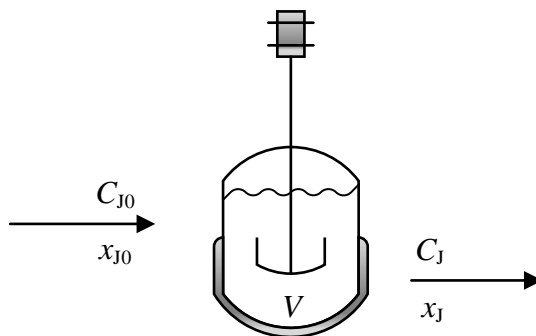


Figura 1.25. Nomenclatura y balance de materia para un reactor discontinuo de tanque agitado.

1.8.4.1. Sistemas discontinuos de tanque agitado sin catalizador

En las reacciones sin catalizador el sistema de referencia es la unidad de volumen del fluido reaccionante [173], por lo que el balance de materia se plantea según la ecuación (1.6):

$$F_{J0} + \int_0^V R_j dV - F_J = \frac{dn_j}{dt} \quad (1.6)$$

donde F_{J0} es el caudal molar inicial del componente J en el reactor, R_J es la velocidad del componente J referida a la unidad de volumen de fluido, F_J es el caudal molar final del componente J en el reactor, n_J es el número de moles del componente J en el interior del reactor y t es el tiempo. Por el tipo de sistema se supone que las entradas y salidas del sistema son nulas, por lo que la ecuación de diseño de un reactor de tanque agitado es la ecuación (1.7):

$$\int_0^V R_J dV = \frac{dn_J}{dt} \quad (1.7)$$

La velocidad de aparición o desaparición de un componente, R_J , se puede definir en función de la velocidad de reacción referida a la unidad de volumen de fluido, r , y del coeficiente estequiométrico del componente J, ν_J , según la ecuación (1.8):

$$R_J = \nu_J r \quad (1.8)$$

Mediante la integración de la ecuación (1.7) y la sustitución de la ecuación (1.8) se puede obtener la ecuación de diseño de un reactor discontinuo de tanque agitado sin catalizador, ecuación (1.9):

$$t = \int_{n_{J0}}^{n_J} \frac{dn_J}{\nu_J r V} \quad (1.9)$$

1.8.4.2. Sistemas discontinuos de tanque agitado con catalizador

En las reacciones con catalizador el sistema de referencia es la unidad de masa de catalizador sólido [173], por lo que el balance de materia se plantea según la ecuación (1.10):

$$F_{J0} + \int_0^W R_J' dW - F_J = \frac{dn_J}{dt} \quad (1.10)$$

donde R_J' es la velocidad del componente J referida a la unidad de masa de catalizador y W la masa de catalizador. Por el tipo de sistema se supone que las entradas y salidas del sistema son nulas, por lo que la ecuación de diseño del reactor se reduce a la ecuación (1.11):

$$\int_0^W R_J' dW = \frac{dn_J}{dt} \quad (1.11)$$

La velocidad de aparición o desaparición de un componente referida a unidad de masa de catalizador, R_J' , se puede definir en función de la velocidad de reacción referida a

la unidad de masa de catalizador, r' , y del coeficiente estequiométrico del componente J, ν_J , según la ecuación (1.12):

$$R_J = \nu_J r' \quad (1.12)$$

Integrando la ecuación (1.11) y sustituyendo con la ecuación (1.12) se puede obtener la ecuación de diseño de un reactor discontinuo de tanque agitado con catalizador, ecuación (1.13):

$$t = \frac{V}{\nu_J r' W} \int_{C_{J0}}^{C_J} dC_J \quad (1.13)$$

en la que C_{J0} es la concentración molar inicial del componente J en el reactor y C_J es la concentración molar final del componente J en el reactor y r' es la velocidad de reacción referida a la unidad de masa de catalizador sólido.

1.9. OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA EN CONTINUO

1.9.1. REACTOR TRIFÁSICO - TRICKLE BED

Un reactor de lecho percolador o *trickle bed* se define como aquel reactor en el que una fase líquida y una fase gaseosa fluyen al mismo tiempo hacia abajo por acción de la gravedad y de la presión del sistema a través de un lecho fijo de partículas de catalizador, mientras tiene lugar la reacción. Los antecedentes de los primeros reactores trifásicos se pueden remontar al siglo XVIII, llamados entonces “filtros percoladores”, con aplicaciones principalmente para la eliminación de materia orgánica de las corrientes de aguas residuales por acción bacteriana aeróbica.

Otro antecedente apareció en la década de 1930 cuando Duftschmid y sus colaboradores en la industria de pinturas I.G. Farbenindustrie emplearon el enfriamiento a través de la evaporación de un aceite inerte que fluía en sentido ascendente a través de un lecho de catalizador para eliminar el calor de reacción en una versión del proceso Fischer-Tropsch para la síntesis de combustibles líquidos a partir de H_2 y CO y; también se utilizó para una versión posterior en la oficina de minas de EE. UU. operando con flujo ascendente en paralelo, pero sin enfriamiento por evaporación [267].

Sin embargo, estos reactores se hicieron muy populares en la industria petroquímica por su gran variedad de ventajas para altos volúmenes de procesamiento. La capacidad mundial de materiales procesados por la vía de los reactores trifásicos se estima en 1600 t/año [268].

1.9.2. APLICACIONES

Algunas aplicaciones comunes para este tipo de reactores multifásicos en orden descendente de popularidad son [269]:

1. la conversión de materias primas e intermedios del petróleo;
2. la conversión de productos químicos derivados del carbón o gas de síntesis para dar combustibles, hidrocarburos y compuestos oxigenados;
3. la fabricación de productos químicos a granel que sirven como monómeros y otros elementos básicos de construcción para polímeros y productos químicos de peso molecular superiores;
4. la fabricación de productos farmacéuticos o químicos que se utilizan en química fina y en mercados especializados como medicamentos o productos farmacéuticos; y
5. la conversión de subproductos no deseados del procesamiento químico o del petróleo a productos ambientalmente aceptables o productos reciclables.

Las reacciones que se pueden llevar a cabo en los reactores *trickle bed* se pueden agrupar en tres grandes grupos [268]:

- reacciones de oxidación: oxidación de etanol, WAO de fenol, oxidación de ácido fórmico, oxidación de materia orgánica en tratamiento de aguas residuales y oxidación de fenol, entre otros.
- reacciones para el procesamiento de petróleo. Aquí se incluirían: la hidrodesulfuración, hidrodesnitrificación, hidrodesmetalización, hidrocrackeo catalítico e hidrofinishing catalítico, desaromatización y desparafinado catalítico, etc.
- reacciones de hidrogenación como, por ejemplo; hidrogenación de varias fracciones del petróleo, hidrogenación de caprolactona y ácido adípico, hidrogenación de anilina a ciclohexilánilina, hidrogenación de glucosa a sorbitol, entre otros.
- reacciones de esterificación, por ejemplo, de acetona y butanol.
- reacciones de síntesis de Fischer-Tropsch.

1.9.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS

El motivo de que este tipo de reactor esté tan ampliamente extendido en la industria petroquímica se debe a su amplio número de ventajas. Estas se pueden enumerar en las siguientes frases [181,268,270]:

- ✓ Flujo de fases líquidas y gaseosas cerca del flujo ideal de pistón.

- ✓ Retención de fase líquida pequeña en comparación con, por ejemplo, reactores de lodos (*slurry reactor*) o reactores de lecho en ebullición; por lo tanto, adecuado para minimizar reacciones homogéneas en fase líquida.
- ✓ Sin problema de inundación cuando el flujo es en paralelo de gas y líquido, contrario al caso de la operación con flujo en contracorriente.
- ✓ Construcción generalmente simple, así como fácil y simple operación bajo condiciones de alta temperatura y presión requeridas para la mayoría de los procesos catalíticos a escala industrial.
- ✓ Separación fácil del sólido de los productos de reacción. Esta simple operación no requiere unidad separada para la separación del catalizador y también es beneficioso para desgastes menores del catalizador.
- ✓ Operación continua.
- ✓ Posibilidad de operación a altas presiones y con relaciones longitud/diámetro altas.
- ✓ Admisión de operación de grandes volúmenes.
- ✓ Razón líquido/sólido en el interior es baja, comparándose con un reactor de lecho fijo llenado.
- ✓ Operación en modo integral, es decir, que se puede cubrir un amplio intervalo tanto de conversiones como de concentraciones de alimentación.
- ✓ Amplio intervalo de tamaños de partícula cubierto (desde 0,5 a 8-12 mm). Para tamaños de partículas más bajos, la caída de presión puede ser mayor, mientras que, para partículas más grandes, las velocidades de reacción pueden ser limitadas por la transferencia de masa intrapartícula e interfacial y por la transferencia de calor.
- ✓ Consumo total de energía menor porque los sólidos no se suspenden como en la columna de burbujeo con lodos (*slurry bubble column*) o reactor agitado.
- ✓ En reacciones homogéneas, las reacciones secundarias se minimizan debido a una menor retención de líquido.

Las principales desventajas que se pueden mencionar son [268,270]:

- ❖ Los gradientes de temperatura radiales pueden ser importante en los reactores de lecho percolador, lo que hace que sea un desafío controlar reacciones exotérmicas en operaciones a gran escala.
- ❖ A bajos caudales de líquido: la humectación es parcial, la distribución de líquido no es uniforme y la mala distribución de líquido hace que pueda haber un menor rendimiento general del reactor. Además, lo anterior junto con cambios en la distribución del gas y líquido dificultan el escalado del reactor.
- ❖ La humectación parcial del catalizador también puede favorecer las reacciones secundarias en la fase gaseosa, la formación de puntos calientes o incluso las condiciones de temperatura fuera de control. Sin embargo, estos problemas se

pueden reducir utilizando intermedios de enfriamiento, exceso de disolventes y redistribuidores de líquidos.

- ❖ Bajos factores de efectividad.
- ❖ Bajos coeficientes de transferencia de materia gas-líquido.
- ❖ La dispersión radial de calor y masa es un problema con reacciones altamente exotérmicas (o endotérmicas), por lo que hay menos construcciones fáciles para el acercamiento a la operación isotérmica en el reactor.
- ❖ El diámetro de las partículas no suele ser inferior a 1 mm, debido a consideraciones de caída de presión; por lo tanto, la difusión intrapartícula puede estar limitando la actividad y afectar a la selectividad negativamente.
- ❖ El funcionamiento a contracorriente suele ser el modo preferido de operación para conversiones altas, por ejemplo, en hidrogenaciones limitadas por el equilibrio, pero no es posible a velocidades prácticas de gas y líquido por peligro de inundación.

No obstante, hay que asegurarse de que el rendimiento del reactor esté controlado exclusivamente por la cinética, disminuyendo cualquier limitación de transferencia de materia externa o interna. Esto es posible solo para bajas velocidades de reacción, que es el caso de CWAO, ya que la concentración de contaminantes es baja porque están diluidos en agua [181].

1.9.4. TIPOS DE FLUJO

Existen varios tipos de configuración de los reactores *trickle bed* basados en el sentido de flujo de fluidos y en el tipo de operación [268–270]:

- Flujo en paralelo de gas y líquido en sentido descendente hacia el lecho fijo de partículas sólidas de catalizador, Figura 1.26a. Esta configuración es la más extendida para este tipo de reactor, ya que es la que permite una variedad de regímenes de flujo y es la más flexible en cuanto a la variación de demandas de rendimiento, en particular en la industria del petróleo. Dentro del flujo en paralelo está también la configuración en sentido ascendente de ambos fluidos, también llamada columna empacada burbujeante. Esta se emplea cuando en el proceso es necesario garantizar la completa humectación externa del catalizador y al mismo tiempo existe una alta retención de líquido (*holdup*).
- Flujo en contracorriente, Figura 1.26b, el líquido normalmente circula en sentido descendente aprovechando la fuerza de la gravedad para que no sea necesaria ninguna bomba impulsora, mientras que el gas va en sentido ascendente. Solo es posible cuando las velocidades son muy bajas o con empaquetaduras para el catalizador muy gruesas. Este tipo de configuración permite la eliminación selectiva de subproductos que podrían actuar como inhibidores del catalizador. Además, con una correcta selección del catalizador,

la operación en contracorriente permitiría una separación in situ a través de la destilación catalítica.

- Flujo en paralelo para ambos fluidos y extrayendo el catalizador por la parte inferior del reactor es otra posible configuración (*moving trickle bed*), Figura 1.26c.
- Flujo en paralelo con diferentes sistemas para el control de la temperatura, con camisas externas, Figura 1.26d, o con serpentines internos de enfriamiento, Figura 1.26e.

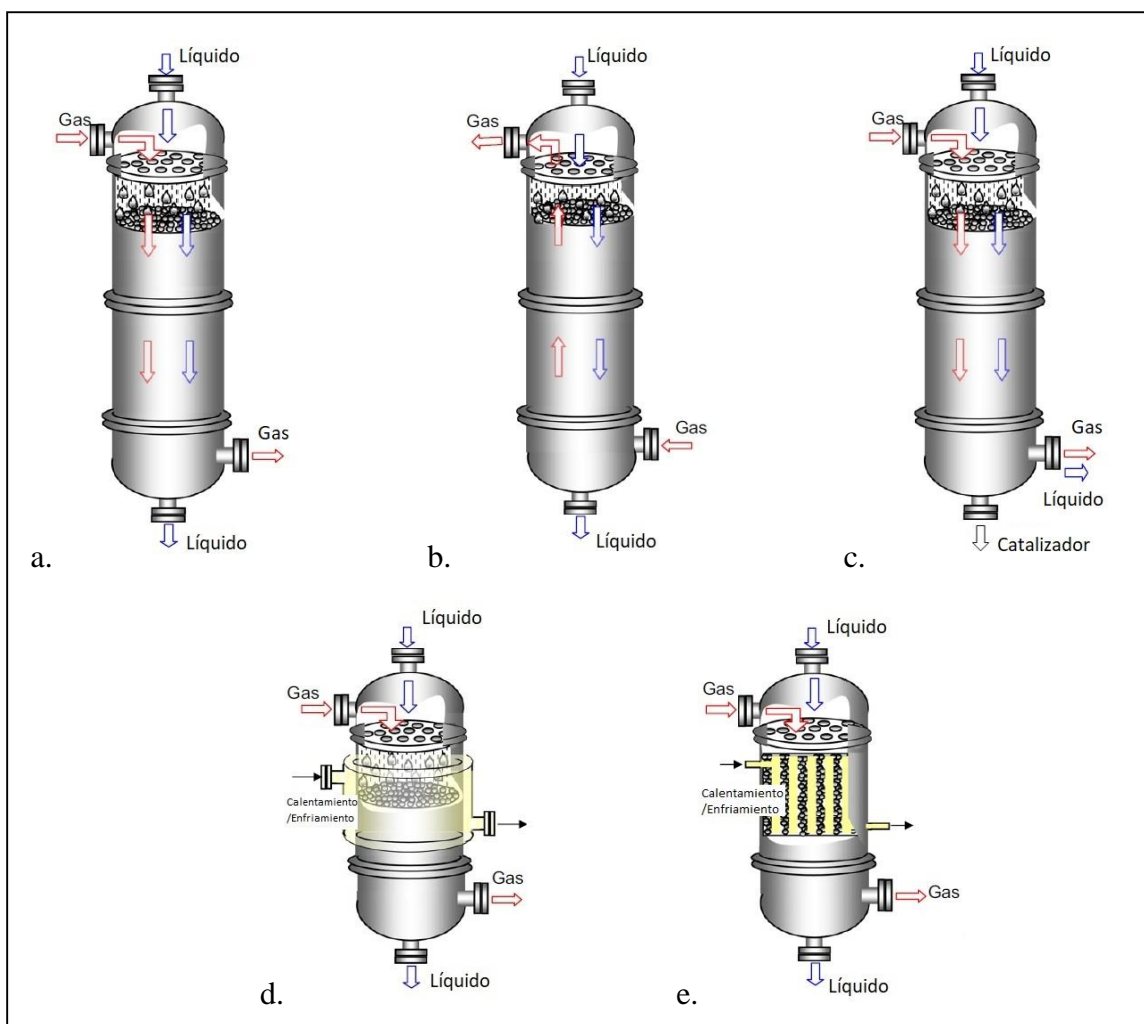


Figura 1.26. Configuración del reactor *trickle bed* basado en el sentido de flujo de los fluidos y en el tipo de operación: a) Típico *trickle bed* (flujo en paralelo), b) Flujo en contracorriente, c) Flujo en paralelo con extracción del catalizador, d) Flujo en paralelo y camisa para la transmisión de calor, e) Flujo en paralelo y serpentín interno (*adaptado de [268]*).

En un reactor de lecho percolador convencional, el catalizador está soportado sobre material inerte. Algunos catalizadores tienen la configuración de cáscara de huevo, es decir, la capa exterior es la que se encuentra impregnada por un material catalítico activo, mientras que el núcleo lo conforma un material inerte. Esto permite evitar gradientes altos

de temperatura cuando las reacciones son muy exotérmicas. En la práctica las formas más usadas y comunes son esféricas, cilíndricas y extruidas. En algunos casos, se emplean tubos cilíndricos y filamentos que dan una menor pérdida de carga a cambio de menor carga de catalizador.

El lecho de catalizador generalmente se apoya en un plato de tamiz (con malla de alambre). Las fases gaseosa y líquida se alimentan al reactor a través de un distribuidor apropiado para el tipo de fluidos con el que se va a trabajar. La elección de la forma de distribución de las fases fluidas en el lecho de catalizador a menudo controla el rendimiento del reactor y la eficiencia de transferencia de calor. Los distribuidores de líquido tienen generalmente la forma de múltiples boquillas divisorias con apertura en varias posiciones radiales con una entrada central. Otras configuraciones de distribuidores de líquidos como distribuidor de plato de tamiz también son posibles en la parte superior de la columna para lograr una distribución uniforme. En reactores grandes *trickle bed*, la redistribución de las fases reactivas es necesaria para evitar puntos calientes dentro de los reactores [268].

1.9.5. TIPOS DE RÉGIMEN DE FLUJO

Los reactores empacados se componen de una red de poros de formas complejas formadas por partículas de catalizador empaquetadas al azar. Cuando el fluido circula a través de tal red, fluye a través de caminos preferentes que ofrece menor resistencia. Esto generalmente da como resultado una distribución de fase y una velocidad no homogéneas en el lecho del reactor. Se observan diferentes regímenes de flujo incluso en un flujo monofásico a través de lechos de relleno.

Cuando las fases gaseosa y líquida fluyen simultáneamente hacia abajo a través de un lecho lleno de partículas sólidas (como en los reactores de lecho percolador), la situación es mucho más compleja que con el flujo monofásico. Como se ha comentado anteriormente la mayoría de los reactores *trickle bed* funcionan con flujo en paralelo de las fases y, por lo tanto, la discusión aquí está centrada principalmente en el flujo simultáneo de ambas fases. En reactores de lecho percolador, varios estudios han observado que los regímenes de flujo cambian en función de las diferentes razones de caudales de gas y líquido. Además de las velocidades de flujo de gas y líquido, el régimen de flujo predominante también es función de parámetros como las dimensiones del reactor, el tamaño y la forma de las partículas, así como la forma de empaquetado dentro del reactor y las propiedades termodinámicas de las fases gaseosa y líquida.

Una posible clasificación de los flujos de dos fases en los reactores de lecho empacado está basada en la naturaleza del flujo de las fases individuales, a saber, continuo, semicontinuo, y flujo disperso. Otra forma de clasificación fue la que propusieron Ramachandran y Chaudhari (1983) que identificaron cuatro regímenes de flujo diferentes en reactores de lecho percolador, Figura 1.27, cuyos nombres indican la característica esencial que caracteriza a cada régimen [271].

1.9.5.1. Régimen de flujo de goteo, régimen de baja interacción o régimen *trickle*

En este régimen la fase continua es la fase gas. Cuando el caudal de gas y líquido son pequeños, la interacción gas-líquido es pequeña y el líquido fluye en forma de películas o riachuelos sobre la superficie del sólido, mientras que la fase gaseosa viaja en el espacio vacío restante [268,270,272], Figura 1.27a. Dentro de este régimen dependiendo de la velocidad de flujo del gas y líquido existen dos variantes. Si los caudales de gas y líquido son muy bajos, el flujo de líquido es laminar y una fracción del sólido empacado del reactor permanece sin mojar, régimen de humectación parcial. Si el caudal de líquido aumenta este régimen de humectación parcial cambia a régimen de mojado completo, en el que el empacado del reactor está totalmente cubierto por una película líquida.

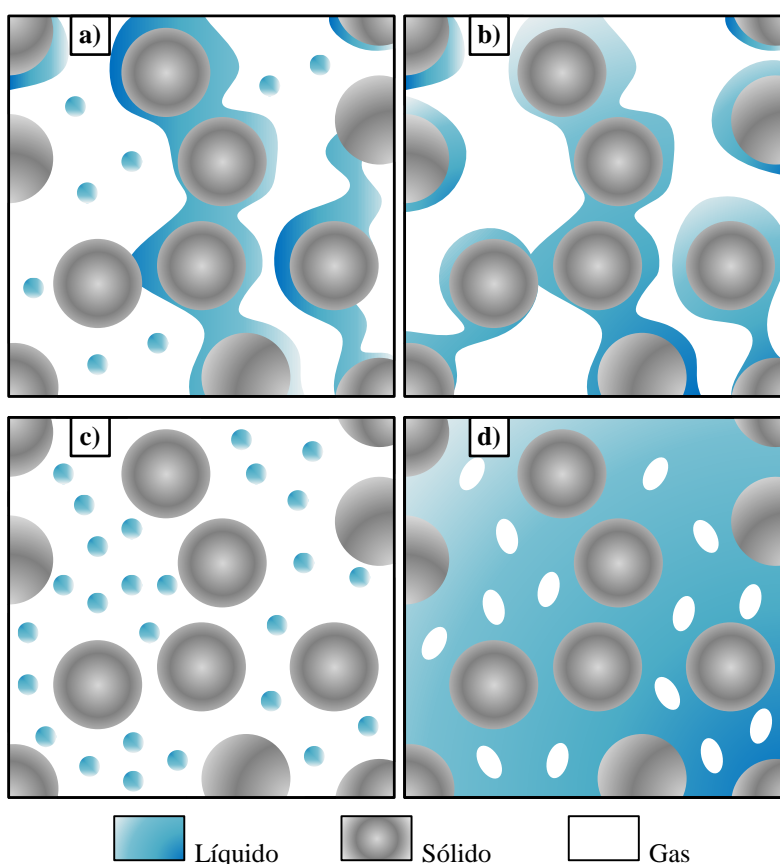


Figura 1.27. Tipo de régimen de flujo en un reactor *trickle bed*: a) Régimen de flujo de goteo; b) Régimen de flujo de pulso; c) Régimen de flujo de spray; d) Régimen de flujo burbujeante (adaptado de [268,273]).

1.9.5.2. Régimen de flujo de pulsos, régimen de alta interacción u ondulación

Este régimen es inestable teniendo la fase gas y líquido parcialmente continuos, Figura 1.27b. A caudales moderados de gas y líquido, la interacción entre las fases aumenta y la fase líquida ocupa toda la sección transversal. Este proceso conduce a la formación de zonas alternas enriquecidas con gas (zonas aireadas) y líquido (zonas de gran cantidad de gotas) [268]. Este régimen comienza cuando los canales de flujo en las empaquetaduras

del reactor se taponan con líquido, seguidos de pulsos de flujo de gas. Suponiendo flujo en paralelo y descendente de ambas fases, el régimen de pulso siempre empieza en la parte inferior del reactor debido a la mayor velocidad del gas por la menor pérdida de carga. Cuando el caudal de gas aumenta, el punto incipiente del régimen de pulso se va desplazando hacia la parte superior del reactor. Cabe destacar, que el pulso de gas o zona aireada no está completamente desprovisto de líquido, existe una fina película de líquido en la superficie del relleno del reactor. De forma similar, el pulso de líquido también contiene algunas pequeñas burbujas de gas, particularmente en el extremo frontal del pulso de líquido. Mientras el frente de gran cantidad de gotas atraviesa el reactor en sentido descendente, el líquido se va derramando detrás de este frente en forma de películas líquidas que van a menor velocidad que el frente de gotas. Por lo tanto, el promedio de la velocidad del líquido es mayor en la zona de gran cantidad de gotas que en la zona aireada. A pesar de que el frente de gotas va perdiendo líquido hacia la zona aireada aguas arriba, adelanta a la zona aireada aguas abajo y recoge el líquido del pulso anterior, por lo que su longitud permanece constante [272].

1.9.5.3. Régimen de flujo de pulverización o *spray*

La fase gas es continua y el líquido se encuentra altamente dispersado, Figura 1.27c. Este flujo es menos común en la práctica. Se produce cuando el caudal de líquido es bajo y el de gas es alto. La fase líquida se convierte en la fase dispersa en forma de gotas de pequeño tamaño que circulan arrastradas por la fase gaseosa continua [268].

1.9.5.4. Régimen de flujo de burbujeo

La fase líquida es continua, Figura 1.27d. Ocurre cuando el caudal de gas es muy bajo y el de líquido muy alto. La fase líquida ocupa toda la sección del lecho y se convierte en la fase continua, mientras que la fase gas fluye en forma de burbujas ligeramente alargadas en dirección descendente [268]. Si durante este régimen se aumenta el caudal de gas, la forma de las burbujas sería muy irregular [272].

Al-Dahhan y col. (1995) propusieron un mapa de los tipos de régimen dentro de un reactor adaptado del estudiado por Fukushima y col. (1977) que se basan en correlacionar los números de Reynolds, Figura 1.28, de la fase gas, Re_g , con el número de Reynolds de la fase líquida, Re_l , calculado a partir de la ecuación (1.14). De esta manera, se puede conocer el tipo de régimen que está teniendo lugar dentro del reactor de lecho percolador [274,275].

$$Re_f = \frac{V_f \rho_f D_i}{\mu_f} \quad (1.14)$$

En la ecuación (1.14), Re_f es el número de Reynolds de la fase f ; V_f es la velocidad de la fase f , que se puede calcular a partir de la ecuación (1.15) con el caudal volumétrico

de la fase f , Q_f , y la sección de paso, S ; ρ_f es la densidad del fluido de la fase f ; D_i es el diámetro interno de la columna y μ_f es la viscosidad del fluido de la fase f .

$$Q_f = V_f S \quad (1.15)$$

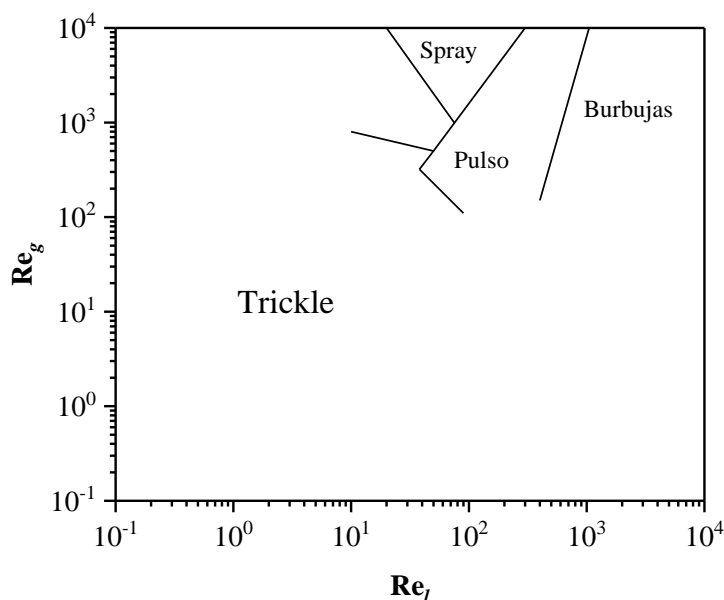


Figura 1.28. Mapa de los tipos de régimen en un reactor de lecho percolador (adaptado de [268,274]).

1.9.6. ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CLAVES HIDRODINÁMICOS Y NO HIDRODINÁMICOS PARA EL DISEÑO DE UN TRICKLE BED

Existen algunos parámetros importantes para el diseño comercial de los reactores *trickle bed* como: la caída de presión, la retención (*holdup*) del líquido y gas, el mojado de partículas de catalizador, la transferencia de materia gas-líquido, líquido-sólido y gas-sólido, la transferencia de calor, la estabilidad térmica y la dispersión axial [268,270].

La caída de presión y la retención de las dos fases a lo largo de la longitud del lecho son función de: la forma física del reactor y sus elementos interiores (diámetro, tamaño de partícula y elementos internos); los parámetros de operación tales como los caudales de gas y líquido (tipo de régimen de flujo); y las propiedades del fluido como densidad, viscosidad del fluido, tensión superficial y características de superficie. A su vez, la presión y la temperatura de operación indirectamente afecta a la caída de presión a través de las propiedades del fluido [268].

La caída de presión es uno de los parámetros de diseño más importantes. Se utiliza a menudo como parámetro de correlación para la predicción de otros parámetros de diseño tales como el coeficiente de transferencia del gas-líquido, líquido-sólido, la eficiencia de mojado y el coeficiente de transferencia de calor. El diámetro de la columna tiene relativamente una influencia menor en la pérdida de presión que el diámetro de la partícula

(d_p). Sin embargo, esta influencia es más significativa para una relación D_i/d_p baja ($D_i/d_p < 0,23$). Para una razón D_i/d_p alta la caída de presión no es función del diámetro de la columna, mientras que para una razón D_i/d_p baja la variación de la porosidad cerca de la pared juega un papel importante. Esto ocurre porque debido a la alta porosidad cerca de la pared, se produce un desvío del fluido, resultando una menor caída de presión. En diámetros grandes de columna, la distribución uniforme de fase líquida es difícil. Los reactores *trickle bed* normalmente operan a caudales de líquido bajos, lo que causa un mojado de las partículas incompleto. La pérdida de presión cuando el mojado de partículas es incompleto es menor que cuando es completo [268].

El tamaño de la partícula y su forma también afectan considerablemente a la caída de presión dentro de la columna. La pérdida de presión es menos sensible al factor de forma que a la porosidad del lecho. Los lechos más densos (menos porosos) provocan una pérdida de presión mayor. Asimismo, la pérdida de presión aumenta con el descenso del tamaño de partícula, debido a que el fluido tiene que seguir un camino más tortuoso en el lecho con tamaños de partícula menor. En los reactores *trickle bed* comerciales el intervalo de tamaño de partícula se encuentra entre los 1 y 3 mm para balancear la pérdida de presión con el uso del catalizador [268].

La retención de un líquido en una columna se puede expresar de dos formas: i) la retención total del líquido, definido como el volumen de líquido por unidad de volumen de lecho y ii) la saturación de líquido, definido como el volumen de líquido por unidad de volumen vacío. La retención del líquido se compone a su vez de dos partes: la retención dinámica y la retención de líquido estática, que es el volumen de líquido por unidad de volumen de lecho que permanece en el lecho después de drenar el lecho [268]. Es decir, la retención estática está formada por las regiones de líquido estáticas (externa) más los poros inundados de líquido (interna). Muchos otros parámetros de diseño de los reactores *trickle bed*, como la eficiencia de mojado y los coeficientes de transferencia de masa y calor son dependientes de la retención de líquido. La retención de líquido en el lecho también controla el tiempo de residencia de la fase líquida y, por lo tanto, la conversión de los reactantes [268].

La retención de líquido es sensible a la variación del diámetro de lecho a razones bajas de D_i/d_p y aumenta con el diámetro del lecho para un tamaño de partícula dado [268,273]. Para diámetros de columna menores, la derivación del flujo da como resultado una menor pérdida de carga lo que causa una interacción gas-líquido baja. Por lo tanto, la retención de líquido es mayor para las columnas de menor diámetro donde ocurre la derivación de flujo. Sin embargo, para diámetros de columna mayores, la retención de líquido es menos sensible al diámetro de la columna debido a los efectos de la pared insignificantes. La retención de líquido es considerablemente más sensible al diámetro de la partícula que al diámetro del lecho.

Existen numerosas correlaciones para el cálculo de la pérdida de carga como son la correlación de Kan y Greenfield, la de Wammes y Westerterp, la ecuación de Benkrig, Rode y Midoux o la de Ellman, Midoux, Laurent y Charpentier [276].

1.9.7. ECUACIONES PARA EL DISEÑO DE UN REACTOR TRICKLE BED

El rendimiento general de los reactores *trickle bed* depende de varios aspectos como la hidrodinámica, la mezcla de las fases fluidas, el intercambio de calor y masa en la interfase e intrapartícula y la cinética de reacción. Algunos aspectos específicos como son: la forma y la distribución de tamaño de la partícula, las características del lecho empacado, la mala distribución del flujo, el mojado de las partículas de catalizador y su influencia en las velocidades de transferencia de materia y calor; son críticos para el diseño industrial de este tipo de reactores. Sin embargo, en esta tesis solo se abordará el tema cinético. Existen numerosas expresiones para la cinética para un reactor de lecho percolador propuestas a lo largo de la historia [267,277,278]. No obstante, se va a tratar en esta tesis el caso ideal del reactor *trickle bed*. El análisis del rendimiento del lecho percolador en circunstancias ideales y asumiendo cinéticas simples proporciona un punto de partida para el análisis de casos reales. Se asume lo siguiente para la proposición de un modelo cinético al que ajustar los datos experimentales [267]:

1. En la sección o dirección perpendicular a la dirección del flujo la composición, la temperatura y la velocidad tienen el mismo valor, es decir, no existe dispersión en la dirección radial, es decir, el líquido se comporta como un flujo pistón.
2. Sin limitaciones de transferencia de materia o calor entre la fase gas y líquida, entre líquido y catalizador sólido o en el interior de las partículas de catalizador. El líquido está saturado de gas por completo todas las veces.
3. reacción isotérmica irreversible con respecto al reactivo en el líquido y reactivo gaseoso presente en exceso.
4. Las partículas de catalizador están completamente mojadas de líquido.
5. La reacción ocurre solo en la interfase líquido-catalizador.
6. No se produce vaporización ni condensación.
7. El caudal de entrada de fluido es constante.

Dado que el reactor ideal *trickle bed* se comporta como un reactor de flujo pistón, Figura 1.29, hay que considerar una suposición más que considera el flujo pistón: el transporte de materia es por convección, es decir, que no hay dispersión ni difusión debido a gradientes de concentración u otros fenómenos. Dado que tenemos un catalizador pondremos como sistema de referencia la unidad de masa del catalizador, como en la sección 1.8.4.2.

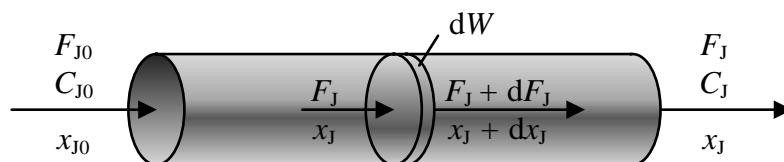


Figura 1.29. Nomenclatura y balance de materia para un reactor de flujo pistón.

En todos los sistemas se cumple la ecuación (1.5), tomando como sistema de referencia la unidad de masa de catalizador sólido, el balance de materia queda expresado por la ecuación (1.10). Para el sistema de la Figura 1.29, el balance de materia viene expresado por la ecuación (1.16), ya que el término de acumulación es nulo [173]:

$$\int_0^W R_J' dW - dF_J = 0 \quad (1.16)$$

Mediante la integración de la ecuación (1.16) y teniendo en cuenta la ecuación (1.12) y la ecuación (1.17), en la que se relaciona el caudal molar con el caudal volumétrico de la corriente que contiene el reactante J, Q , y la concentración molar del componente J se obtiene la expresión de la ecuación de diseño de un reactor de flujo pistón, ecuación (1.18), en donde el caudal molar

$$F_J = QC_J \quad (1.17)$$

$$\frac{W}{Q} = \int_{C_{J0}}^{C_J} \frac{dC_J}{R_J'} \quad (1.18)$$

1.9.8. DEFINICIÓN DE OTROS CONCEPTOS CLAVE

La actividad, a , se emplea para la comparación a diferentes temperaturas, dado un mismo caudal de líquido de alimentación y una misma masa de catalizador. Se puede definir según la ecuación (1.19) [279], en la que x_J es la conversión del componente J alcanzada el régimen estacionario para cada temperatura, W (g) es la masa de catalizador y F_J (mol h⁻¹) es el caudal molar de la corriente que contiene el compuesto J, que se calcula a partir de la ecuación (1.17).

$$a = \frac{x_J}{\left(\frac{W}{F_J} \right)} \quad (1.19)$$

Del mismo modo que el tiempo de reacción, t , es la medida natural del funcionamiento de un reactor intermitente (discontinuo), el espacio-tiempo y el espacio-velocidad son las medidas apropiadas para medir el funcionamiento de los reactores de

flujo continuo [173]. La variable espacio-tiempo, τ (h), se define en un sistema con catalizador con la ecuación (1.20) teniendo en cuenta la ecuación (1.17) a la entrada del reactor y en unidades másicas para el caudal de entrada y la concentración másica, en la que W_{J0} (mg h^{-1}) es el caudal másico de J en la corriente de entrada, Q_0 (L h^{-1}) es el caudal volumétrico inicial en el reactor de la corriente que contiene el reactante J, que es igual a Q si no hay aporte o pérdida de caudal en la corriente, C_{J0} (mg L^{-1}) es la concentración másica del componente J a la entrada del reactor y W (mg) es la masa de catalizador.

$$\tau = \frac{W}{W_{J0}} = \frac{W}{Q_0 C_{J0}} \quad (1.20)$$

La variable espacio-tiempo sirve para definir el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor medido en determinadas condiciones cuando el sistema de referencia es el volumen del reactor. La variable espacio-velocidad es el inverso de la anterior y es la cantidad de alimentación bajo condiciones determinadas que puede tratarse en la unidad de tiempo, medida en volúmenes de reactor si el sistema de referencia es el volumen del reactor [173]. Dentro de esta variable espacio-velocidad existen hasta tres posibles definiciones. En este caso, dado que el sistema dispone de catalizador y debido a las variables que tenemos medidas y que el sistema de referencia es la unidad de masa de catalizador sólido la variable que corresponde al inverso de la variable definida en la ecuación (1.21) es la velocidad espacial horaria en función de la masa de catalizador, $WHSV$ (h^{-1}).

$$WHSV = \frac{1}{\tau} \quad (1.21)$$

1.10. CRÍTICA SOBRE LA INNOVACIÓN DEL TEMA DE INVESTIGACIÓN

A pesar de todas las aplicaciones que han sido estudiadas de las nanoesferas de carbono comentadas en el apartado 1.6.2, en ninguna de ellas se ha estudiado como soporte catalítico para el proceso de oxidación húmeda catalítica. Por tanto, es un tema interesante para investigar sintetizando un nuevo catalizador propio para la aplicación en un tema tan actual como la eliminación de compuestos emergentes en las aguas residuales por el proceso de CWAO.

1.11. OBJETIVO DE LA PRESENTE TESIS

Esta tesis se pudo realizar gracias a dos proyectos “Red madrileña de tratamientos para la reutilización de aguas residuales y valorización de fangos S2018/EMT-4341” y “Red madrileña de tratamientos avanzados de aguas residuales S2013/MAE-2716”.

Esta tesis se centra en la oxidación húmeda no catalítica y catalítica para la eliminación de contaminantes emergentes en agua ultrapura y en aguas reales. Para ellos se han elegido el bisfenol A (BPA), la ciprofloxacina (CPF) y el naproxeno (NPR), que son compuestos de gran interés hoy en día.

Se ha realizado la síntesis de diversos soportes, caracterizándolos por numerosas técnicas. Asimismo, se han sintetizado varios catalizadores y se han testeado en diversas reacciones.

Los objetivos en específico de esta tesis por etapas han sido:

- Puesta a punto de las instalaciones, tanto de la síntesis de las nanoesferas de carbono, como la del catalizador, así como las instalaciones para llevar a cabo las reacciones en continuo y discontinuo.
- Preparación de las nanoesferas de carbono a diferentes condiciones y su caracterización.
- Síntesis de los catalizadores con diferentes metales.
- Degradación de bisfenol A en agua ultrapura en un reactor discontinuo: optimización de las condiciones de reacción, posibilidad de reutilización del catalizador y propuesta de mecanismo de reacción.
- Degradación de ciprofloxacina en agua ultrapura en un reactor discontinuo: optimización de las condiciones de reacción, posibilidad de reutilización del catalizador y propuesta de cinética y mecanismo de reacción.
- Degradación de naproxeno en agua ultrapura en un reactor discontinuo: optimización de las condiciones de reacción, posibilidad de reutilización del catalizador y propuesta de cinética, mecanismo de reacción y aplicación en un agua residual hospitalaria.
- Degradación de bisfenol A, ciprofloxacina y naproxeno en agua ultrapura en un reactor discontinuo con diferentes catalizadores y en diferentes matrices reales.
- Degradación de bisfenol A en agua ultrapura en un reactor continuo: optimización de las condiciones de reacción, posibilidad de reutilización del catalizador con regeneración y propuesta de cinética y cálculo de la pérdida de carga.

1.12. BIBLIOGRAFÍA

- [1] WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO), Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019: No dejar a nadie atrás. París, 2019.
- [2] WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO), Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo 2016: Agua y empleo. París, 2016.
- [3] P. Gleick y G. F. White, Eds., «World fresh water resources», en *Water in Crisis: A Guide to the World's Fresh Water Resources*, New York: Oxford University Press, 1993, p. 473.
- [4] H. Ritchie y M. Roser, «Water Use and Stress», *Our World in Data*, 2017. [En línea]. Disponible en: <https://ourworldindata.org/water-use-stress>. [Accedido: 03-nov-2020].
- [5] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), «AQUASTAT - FAO's Global Information System on Water and Agriculture: Water use», 2016. [En línea]. Disponible en: <http://www.fao.org/aquastat/es/overview/methodology/water-use/>. [Accedido: 03-nov-2020].
- [6] M. Falkenmark y C. Widstrand, «Population and water resources: a delicate balance», *Popul. Ref. Bur.*, vol. 47, n.º 3, pp. 1-36, 1992.
- [7] Departamento de Comunicaciones Globales de las Naciones Unidas, «Perspectivas de la población mundial 2019», *Naciones Unidas*, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/population/index.html>. [Accedido: 03-nov-2020].
- [8] B. Otto y L. Schleifer, «Domestic water use grew 600% over the past 50 years», *World Resource Institute (WRI)*, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.wri.org/blog/2020/02/growth-domestic-water-use>. [Accedido: 03-nov-2020].
- [9] WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO), *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2020: Agua y cambio climático*. París, 2020.
- [10] International Energy Agency (IEA), «Global water use for energy production by scenario, 2014-2040», *World Energy Outlook (WEO)*, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-water-use-for-energy-production-by-scenario-2014-2040>. [Accedido: 11-nov-2020].

- [11] A. Maddocks, R. S. Young, y P. Reig, «Ranking the world's most water-stressed countries in 2040», *World Resource Institute (WRI)*, 2015. [En línea]. Disponible en: <https://www.wri.org/blog/2015/08/ranking-world-s-most-water-stressed-countries-2040>. [Accedido: 03-nov-2020].
- [12] WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO), *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2017: Aguas residuales: el recurso desaprovechado*. París, 2017.
- [13] Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD Data), «Wastewater treatment (indicator)», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://data.oecd.org/water/wastewater-treatment.htm#indicator-chart>. [Accedido: 04-nov-2020].
- [14] World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), «Business guide to circular water management: spotlight on reduce, reuse and recycle», Ginebra, 2017.
- [15] España. Ministerio de Medio Ambiente, «Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas», *Boletín Of. del Estado*, n.º 176, 24 de julio, pp. 26791-26817, 2001.
- [16] V. de Carvalho Leal, «El Medio Ambiente como objeto de protección jurídica en el ámbito comunitario: hacia un sistema de Responsabilidad Ambiental», *Nuevo derecho*, vol. 4, n.º 4, pp. 11-35, 2009.
- [17] Consejo de la Comunidad Económica Europea, «Directiva del Consejo, de 27 de junio de 1967, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas en materia de clasificación, embalaje y etiquetado de las sustancias peligrosas (67/548/CEE)», *D. Of. las Comunidades Eur.*, vol. 1, n.º 196/1, 16 de agosto, pp. 50-148, 1967.
- [18] España. Ministerio de Fomento, «LEY», *Gac. Madrid*, n.º 219, 7 de agosto, pp. 1-4, 1866.
- [19] España. Ministerio de Fomento, «LEY», *Gac. Madrid*, n.º 170, 19 de junio, pp. 799-805, 1879.
- [20] España, «Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas», *Boletín Of. del Estado*, n.º 189, 8 de agosto, pp. 25123-25135, 1985.
- [21] Consejo de las Comunidades Europeas, «Directiva del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros (75/440/CE)», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, vol. 1, n.º 194/33, 25 de julio, pp. 123-128, 1975.

- [22] Consejo de las Comunidades Europeas, «Directiva del Consejo, de 8 de diciembre de 1975, relativa a la calidad de las aguas de baño (76/160/CEE)», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, vol. 1, n.º 31/1, de 5 de febrero, pp. 133-139, 1976.
- [23] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Directiva 2006/7/CE del parlamento Europeo y del consejo, de 15 de febrero de 2006, relativa a la gestión de la calidad de las aguas de baño y por la que se deroga la Directiva 76/160/CEE», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 64, 4 de marzo, pp. 37-51, 2006.
- [24] Consejo de las Comunidades Europeas, «Directiva del Consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad (76/464/CEE)», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, vol. 1, n.º 129/7, 18 de mayo, pp. 165-170, 1976.
- [25] Consejo de las Comunidades Europeas, «Directiva del Consejo, de 18 de julio de 1978, relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces (78/659/CEE)», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, vol. 2, n.º 222/1, 14 de agosto, pp. 111-120, 1978.
- [26] Consejo de las Comunidades Europeas, «Directiva del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas (91/271/CEE)», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, n.º 135, 30 de mayo, pp. 40-52, 1991.
- [27] España, «Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas», *Boletín Of. del Estado*, n.º 312, 30 de diciembre, pp. 37517-37519, 1995.
- [28] España. Ministerio de Obras Públicas; Transportes y Medio Ambiente, «Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas», *Boletín Of. del Estado*, n.º 77, 29 de marzo, pp. 12038-12041, 1996.
- [29] Comisión de las Comunidades Europeas, «Decisión de la Comisión, de 28 de junio de 1993, relativa a los modelos de la presentación de los programas nacionales previstos en el artículo 17 de la Directiva 91/271/CEE del Consejo (93/481/CEE)», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, n.º 226, 7 de septiembre, pp. 23-55, 1993.
- [30] Comisión de las Comunidades Europeas, «Directiva 98/15/CE de la Comisión, de 27 de febrero de 1998, por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE del Consejo en relación con determinados requisitos establecidos en su anexo I», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, n.º 67, 7 de marzo, pp. 29-30, 1998.
- [31] Consejo de las Comunidades Europeas, «Directiva del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271/CEE)», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, n.º 135, 30 de mayo, pp. 40-52, 1991.

- [32] España. Ministerio de Medio Ambiente, «Real Decreto 2116/1998, de 2 de octubre, por el que se modifica el Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales», *Boletín Of. del Estado*, n.º 251, 20 de octubre, pp. 34635-34636, 1998.
- [33] España, «Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación», *Boletín Of. del Estado*, n.º 157, pp. 23910-23927, 2002.
- [34] Consejo de la Unión Europea, «Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, n.º 257, 10 de octubre, pp. 26-40, 1996.
- [35] España. Ministerio de Agricultura; Alimentación y Medio Ambiente, «Real Decreto 815 / 2013, de 18 de octubre , por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16 / 2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación», *Boletín Of. del Estado*, n.º 251, 19 de octubre, pp. 1-74, 2013.
- [36] España. Ministerio de la Presidencia, «Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas», *Boletín Of. del Estado*, n.º 294, 8 de diciembre, pp. 50639-50661, 2007.
- [37] España. Ministerio de la Presidencia, «Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano», *Boletín Of. del Estado*, n.º 45, 21 de febrero, pp. 1-40, 2003.
- [38] Consejo de la Unión Europea, «Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, n.º 330, 5 de diciembre, pp. 32-54, 1998.
- [39] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, n.º 327, 22 de diciembre, pp. 1-73, 2000.
- [40] España, «Ley 62/2003, de 30 de diciembre, de medidas fiscales, administrativas y del orden social», *Boletín Of. del Estado*, n.º 313, 31 de diciembre, pp. 46874-46992, 2003.
- [41] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Directiva 2008/56/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 17 de junio de 2008, por la que se establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino (Directiva marco sobre la estrategia marina)», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 164, 25 de junio, pp. 19-40, 2008.

- [42] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Directiva 2007/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2007, relativa a la evaluación y gestión de los riesgos de inundación», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 288, de 6 de noviembre, pp. 27-34, 2007.
- [43] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Directiva 2006/44/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 6 de septiembre de 2006, relativa a la calidad de las aguas continentales que requieren protección o mejora para ser aptas para la vida de los peces», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 264, 25 de septiembre, pp. 20-31, 2006.
- [44] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Directiva 2006/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 64, 4 de marzo, pp. 52-59, 2006.
- [45] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo Europeo, de 12 de diciembre de 2006, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 372, 27 de diciembre, pp. 19-31, 2006.
- [46] Consejo de las Comunidades Europeas, «Directiva del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura (91/676/CE)», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, n.º 375, 31 de diciembre, pp. 1-8, 1991.
- [47] R. Seiz y G. Schmidh, «La Comisión Europea vuelve a suspender a España en la aplicación de la Directiva Marco del Agua», *iagua*, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://www.iagua.es/noticias/wwf/comision-europea-vuelve-suspender-espana-aplicacion-directiva-marco-agua-0>. [Accedido: 24-dic-2020].
- [48] European Environment Agency, «European waters - Assessment of status and pressures 2018», *EEA Rep.*, n.º 7, pp. 1-90, 2018.
- [49] «Las aguas europeas están cada vez más limpias, pero subsisten grandes desafíos», *Agencia Europea de Medio Ambiente*, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.eea.europa.eu/es/highlights/las-aguas-europeas-estan-cada#tab-basado-en-datos>. [Accedido: 24-dic-2020].
- [50] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Decisión n.º 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE», *D. Of. las Comunidades Eur. Ser. L*, n.º 331, 15 de diciembre, pp. 1-5, 2001.

- [51] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 348, 24 de diciembre, pp. 84-97, 2008.
- [52] Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, «Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013, por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 226, 24 de agosto, pp. 1-17, 2013.
- [53] D. Barceló, M. J. L. De Alda, M. Petrovic, B. Piña, M. D. Hernando, y A. Ginebreda, «Los contaminantes emergentes en los sistemas de saneamiento y sus efectos ambientales», 2004.
- [54] M. Espejo Rayo, «El problema de los contaminantes emergentes», *Fundación Vida Sostenible*, 2015. [En línea]. Disponible en: <https://www.vidasostenible.org/el-problema-de-los-contaminantes-emergentes/>. [Accedido: 10-nov-2020].
- [55] D. Barceló y C. Postigo, «Los contaminantes emergentes: Descripción y tratamientos», *iAgua Mag.* 4, n.º 4, septiembre, p. 32, 2014.
- [56] R. Marín Galvín, «Contaminación emergente: sustancias prioritarias y preferentes, productos farmacéuticos, drogas de abuso, disruptores endocrinos, microplásticos y patógenos emergentes», *TecnoAqua*, n.º 24, marzo-abril, pp. 66-77, 2017.
- [57] United States Environmental Protection Agency (EPA), «Contaminants of emerging concern including pharmaceuticals and personal care products», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>. [Accedido: 10-nov-2020].
- [58] P. Varo, C. López, V. Cases, y M. Ramírez, «Presencia contaminantes emergentes en aguas naturales», *Instituto Universitario del Agua y las Ciencias Ambientales*, 2016. [En línea]. Disponible en: http://www.agroambient.gva.es/documents/163005665/163975683/UA_Presencia+contaminantes+emergentes+en+aguas+naturales.pdf/bd71c431-e80b-4810-9870-03fad0420fa4. [Accedido: 10-nov-2020].
- [59] S. D. Richardson, «Emerging Environmental Contaminants: What's New», *United States Environmental Protection Agency (EPA)*, 2009. [En línea]. Disponible en: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&count=10000&dirEntryId=210584&searchall=&showcriteria=2&simplesearch=0&timstype=. [Accedido: 10-nov-2020].

- [60] M. J. Moya Llamas, «Tratamientos combinados para la degradación y eliminación de contaminantes emergentes en aguas», *II Reunión Red Traguanet*, 2016. [En línea]. Disponible en: http://www.consolider-tragua.com/noticias/2016-03/noti36_presentaciones/MJM_TRACE.pdf. [Accedido: 10-nov-2020].
- [61] España. Ministerio de Agricultura; Alimentación y Medio Ambiente, «Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental», *Boletín Of. del Estado*, n.º 219, 12 de septiembre, pp. 80582-80677, 2015.
- [62] Comisión Europea, «Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión, de 20 de marzo de 2015, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 78, 24 de marzo, pp. 40-42, 2015.
- [63] Comisión Europea, «Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión, de 5 de junio de 2018, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 20», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 141, 7 de junio, pp. 9-12, 2018.
- [64] Comisión Europea, «Decisión de Ejecución (UE) 2020/1161 de la Comisión, de 4 de agosto de 2020, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 257, 6 de agosto, pp. 32-35, 2020.
- [65] A. Peña-Álvarez y A. Castillo-Alanís, «Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM)», *TIP Rev. Espec. en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 18, n.º 1, pp. 29-42, 2015.
- [66] J. C. Lancheros, C. A. Madera-Parra, A. Caselles-Osorio, W. A. Torres-López, y X. M. Vargas-Ramírez, «Ibuprofen and Naproxen removal from domestic wastewater using a horizontal subsurface flow constructed wetland coupled to ozonation», *Ecol. Eng.*, vol. 135, pp. 89-97, 2019.
- [67] N. Jallouli, K. Elghniji, O. Hentati, A. R. Ribeiro, A. M. T. Silva, y M. Ksibi, «UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment», *J. Hazard. Mater.*, vol. 304, pp. 329-336, 2016.

- [68] N. H. Tran, M. Reinhard, y K. Y.-H. Gin, «Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review», *Water Res.*, vol. 133, pp. 182-207, 2018.
- [69] World Health Organization, «Pharmaceuticals in drinking-water», *World Health Organization (WHO)*, 2012. [En línea]. Disponible en: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44630>. [Accedido: 10-nov-2020].
- [70] United States Environmental Protection Agency (EPA), «Risk management for Bisphenol A (BPA)», 2017. [En línea]. Disponible en: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/risk-management-bisphenol-bpa>. [Accedido: 25-dic-2020].
- [71] B. S. Rubin, «Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects», *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, vol. 127, n.º 1-2, pp. 27-34, 2011.
- [72] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, y P. Hartemann, «Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature», *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 214, n.º 6, pp. 442-448, 2011.
- [73] Elika - Fundación Vasca para la Seguridad Alimentaria, «Bisfenol A», 2020. [En línea]. Disponible en: https://seguridadalimentaria.elika.eus/bisfenol_a/?pdfgenerator=11406. [Accedido: 25-dic-2020].
- [74] European Food Safety Authority (EFSA), «Bisfenol A», 2017. [En línea]. Disponible en: https://www.efsa.europa.eu/es/topics/topic/bisphenol?qt-quicktabs_field_collection=1. [Accedido: 26-dic-2020].
- [75] National Center for Biotechnology Information, «PubChem Compound Summary for CID 6623, Bisphenol A», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6623>. [Accedido: 26-dic-2020].
- [76] K. Aschberger *et al.*, Eds., *European Union Risk Assessment Report - Environment Addendum of April 2008 - 4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol-A) - Part 1 Environment*. Publications Office of the European Union, 2010.
- [77] S. Pakalin *et al.*, Eds., *European Union Risk Assessment Report - Human Health Addendum of April 2008 - 4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol-A) - Part 2 Human Health*. Publications Office of the European Union, 2010.
- [78] Web of Science, «Showing 60.587 records for TEMA: (bisphenol a)», 2020. [En línea]. Disponible en: https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=UA&SID=C3KI7SE3kcDoY2TCXgP&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true. [Accedido: 26-dic-2020].

- [79] L. Sèdes *et al.*, «Crosstalk between BPA and FXR α signaling pathways lead to alterations of undifferentiated germ cell homeostasis and male fertility disorders», *Stem Cell Reports*, vol. 11, n.º 4, pp. 944-958, 2018.
- [80] H. Okada, T. Tokunaga, X. Liu, S. Takayanagi, A. Matsushima, y Y. Shimohigashi, «Direct evidence revealing structural elements essential for the high binding ability of bisphenol A to human estrogen-related receptor- γ », *Environ. Health Perspect.*, vol. 116, n.º 1, pp. 32-38, 2008.
- [81] Y. Takai *et al.*, «Preimplantation exposure to bisphenol A advances postnatal development», *Reprod. Toxicol.*, vol. 15, n.º 1, pp. 71-74, 2001.
- [82] R. A. Keri, S. M. Ho, P. A. Hunt, K. E. Knudsen, A. M. Soto, y G. S. Prins, «An evaluation of evidence for the carcinogenic activity of bisphenol A», *Reprod. Toxicol.*, vol. 24, n.º 2, pp. 240-252, 2007.
- [83] A. B. Ropero, P. Alonso-Magdalena, E. García-García, C. Ripoll, E. Fuentes, y A. Nadal, «Bisphenol-A disruption of the endocrine pancreas and blood glucose homeostasis», *Int. J. Androl.*, vol. 31, n.º 2, pp. 194-200, 2008.
- [84] United States Environmental Protection Agency (EPA), «What is Endocrine Disruption?», 2017. [En línea]. Disponible en: <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/what-endocrine-disruption>. [Accedido: 26-dic-2020].
- [85] M. Helmestam, E. Davey, A. Stavreus-Evers, y M. Olovsson, «Bisphenol A affects human endometrial endothelial cell angiogenic activity in vitro», *Reprod. Toxicol.*, vol. 46, pp. 69-76, 2014.
- [86] Z. K. Hassan *et al.*, «Bisphenol A induces hepatotoxicity through oxidative stress in rat model», *Oxid. Med. Cell. Longev.*, vol. 2012, p. 194829, 2012.
- [87] E. González-Parra, J. A. Herrero, U. Elewa, R. J. Bosch, A. O. Arduán, y J. Egido, «Bisphenol a in chronic kidney disease», *Int. J. Nephrol.*, vol. 2013, p. 437857, 2013.
- [88] I. A. Lang *et al.*, «Association of urinary bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults», *JAMA - J. Am. Med. Assoc.*, vol. 300, n.º 11, pp. 1303-1310, 2008.
- [89] EFSA Panel on Food Contact Materials; Enzymes; Flavourings and Processing Aids (CEF), «Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs», *EFSA J.*, vol. 13, n.º 1, p. 3978, 2015.
- [90] EFSA, R. FitzGerald, H. Van Loveren, C. Civitella, A. F. Castoldi, y G. Bernasconi, «Assessment of new information on Bisphenol S (BPS) submitted in response to the Decision under REACH Regulation (EC) No 1907/2006», *EFSA Support. Publ.*, vol. 17, n.º 4, p. 1844, 2020.

- [91] España. Ministerio de Sanidad; Política Social e Igualdad, «Real Decreto 847/2011, de 17 de junio, por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos», *Boletín Of. del Estado*, n.º 164, 11 de julio, pp. 76316-76330, 2011.
- [92] F. Møller Christensen, A. J. Clausen, A. Brinch, y S. Hagen Mikkelsen, Eds., «Background for national legislation on bisphenol A (BPA) in EU and EFTA countries», Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, 2014.
- [93] I. Allan, M. T. Solhaug Jenssen, y H. F. Veiteberg Braaten, «Priority substances and emerging contaminants in selected Norwegian rivers – The river monitoring Programme 2018», Norwegian Environment Agency, 2018.
- [94] Comisión Europea, «Reglamento de Ejecución (UE) No 321/2011 de la Comisión, de 1 de abril de 2011, que modifica el Reglamento (UE) no 10/2011 por lo que respecta a la restricción del uso de bisfenol A en biberones de plástico para lactantes», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 87, 2 de abril, pp. 1-2, 2011.
- [95] Comisión Europea, «Reglamento 2018/213 de la Comisión, de 12 de febrero de 2018, sobre el uso de bisfenol A en los barnices y revestimientos destinados a entrar en contacto con los alimentos y por el que se modifica el Reglamento (UE) no 10/2011 por lo que respecta al uso d», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 41, 14 de febrero, pp. 6-12, 2018.
- [96] J. Corrales *et al.*, «Global assessment of bisphenol a in the environment: Review and analysis of its occurrence and bioaccumulation», *Dose-Response An Int. J.*, vol. 13, n.º 3, pp. 1-29, 2015.
- [97] A. Arditoglou y D. Voutsas, «Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 17, n.º 3, pp. 529-538, 2010.
- [98] Y. Hu, Q. Zhu, X. Yan, C. Liao, y G. Jiang, «Occurrence, fate and risk assessment of BPA and its substituents in wastewater treatment plant: A review», *Environ. Res.*, vol. 178, p. 108732, 2019.
- [99] M. Česen, M. Ahel, S. Terzić, D. J. Heath, y E. Heath, «The occurrence of contaminants of emerging concern in Slovenian and Croatian wastewaters and receiving Sava river», *Sci. Total Environ.*, vol. 650, pp. 2446-2453, 2019.
- [100] M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, y H. Kroiss, «Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants», *Water Res.*, vol. 39, n.º 19, pp. 4797-4807, 2005.

- [101] N. Jonkers, A. Sousa, S. Galante-Oliveira, C. M. Barroso, H. P. E. Kohler, y W. Giger, «Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 17, n.º 4, pp. 834-843, 2010.
- [102] M. Schirmer *et al.*, «Transport and Fate of Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Studies in Halle/Saale and Leipzig (Germany)», en *Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Mass Flows, Environmental Processes, Mitigation and Treatment Strategies*, D. Fatta-Kassinos, K. Bester, y K. Kümmerer, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010, pp. 213-226.
- [103] J. Martín, D. Camacho-Muñoz, J. L. Santos, I. Aparicio, y E. Alonso, «Determination of emerging and priority industrial pollutants in surface water and wastewater by liquid chromatography-negative electrospray ionization tandem mass spectrometry», *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 406, n.º 15, pp. 3709-3716, 2014.
- [104] D. P. Mohapatra, S. K. Brar, R. D. Tyagi, y R. Y. Surampalli, «Concomitant degradation of bisphenol A during ultrasonication and Fenton oxidation and production of biofertilizer from wastewater sludge», *Ultrason. Sonochem.*, vol. 18, n.º 5, pp. 1018-1027, 2011.
- [105] D. Y. Huang, H. Q. Zhao, C. P. Liu, y C. X. Sun, «Characteristics, sources, and transport of tetrabromobisphenol A and bisphenol A in soils from a typical e-waste recycling area in South China», *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, n.º 9, pp. 5818-5826, 2014.
- [106] H. Bian, Z. Li, P. Liu, y J. Pan, «Spatial distribution and deposition history of nonylphenol and bisphenol A in sediments from the Changjiang River (Yangtze River) Estuary and its adjacent East China Sea», *Acta Oceanol. Sin.*, vol. 29, n.º 5, pp. 44-51, 2010.
- [107] C. Miège *et al.*, «Occurrence of priority and emerging organic compounds in fishes from the Rhone River (France)», *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 404, n.º 9, pp. 2721-2735, 2012.
- [108] C. Bizarro *et al.*, «Intersex condition and molecular markers of endocrine disruption in relation with burdens of emerging pollutants in thicklip grey mullets (*Chelon labrosus*) from Basque estuaries (South-East Bay of Biscay)», *Mar. Environ. Res.*, vol. 96, pp. 19-28, 2014.
- [109] T. aus der Beek, F.-A. Weber, A. Bergmann, G. Grüttner, y A. Carius, «Pharmaceuticals in the environment: Global occurrence and potential cooperative action under the Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM)», German Environment Agency, Dessau-Roßlau, 2016.

- [110] S. S. Wu, C. Y. Chein, y Y. H. Wen, «Analysis of ciprofloxacin by a simple high-performance liquid chromatography method», *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 46, n.º 6, pp. 490-495, 2008.
- [111] J. Vella *et al.*, «A simple HPLC-UV method for the determination of ciprofloxacin in human plasma», *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, vol. 989, pp. 80-85, 2015.
- [112] K. Torniainen, S. Tammilehto, y V. Ulvi, «The effect of pH, buffer type and drug concentration on the photodegradation of ciprofloxacin», *Int. J. Pharm.*, vol. 132, pp. 53-61, 1996.
- [113] A. Schuld, W. Small, y T. Harris, «The True Story of Cipro», *The Weston A. Price Foundation for Wise Traditions in food, farming and the healing arts*, 2004. [En línea]. Disponible en: <https://www.westonaprice.org/health-topics/health-issues/the-true-story-of-cipro/>. [Accedido: 23-jul-2019].
- [114] «Antibiotic resistance», *World Health Organization (WHO)*, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antibiotic-resistance>. [Accedido: 18-nov-2020].
- [115] D. Sharma, R. P. Patel, S. T. R. Zaidi, M. M. Rahman Sarker, Q. Y. Lean, y L. C. Ming, «Interplay of the quality of ciprofloxacin and antibiotic resistance in developing countries», *Front. Pharmacol.*, vol. 8, n.º AUG, pp. 1-7, 2017.
- [116] National Center for Biotechnology Information, «PubChem Compound Summary for CID 2764, Ciprofloxacin», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2764>. [Accedido: 26-dic-2020].
- [117] European Centre for Disease Prevention and Control, «Antimicrobial consumption in the EU/EEA – Annual Epidemiological Report 2019», ECDC, Stockholm, 2020.
- [118] European Centre for Disease Prevention and Control, «Antimicrobial consumption - Annual epidemiological report for 2016», ECDC, Stockholm, 2018.
- [119] European Centre for Disease Prevention and Control, «Antimicrobial consumption database: Rates by country», ECDC, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.ecdc.europa.eu/en/antimicrobial-consumption/database/rates-country>. [Accedido: 26-dic-2020].
- [120] European Centre for Disease Prevention and Control, «Antimicrobial consumption database: Distribution of antimicrobial consumption by antimicrobial group», ECDC, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.ecdc.europa.eu/en/antimicrobial-consumption/database/distribution-by-antimicrobial-group>. [Accedido: 26-dic-2020].

- [121] Parlamento Europeo - Oficina en España, «El Parlamento Europeo alerta sobre el abuso de antibióticos, práctica habitual en países como España e Italia», *Comunicados de prensa*, 2018. [En línea]. Disponible en: http://www.europarl.europa.eu/spain/es/sala_de_prensa/comunicados_de_prensa/pr-2018/06-2018/antibioticos.html. [Accedido: 18-nov-2020].
- [122] D. L. Villaseñor-basulto, J. del Real-Olvera, y J. P. Rojas Ramírez, «Remoción de Ciprofloxacina presente en Aguas Sintéticas empleando Moringa oleífera como Coagulante Natural», en *4to. Encuentro de la Red de Investigadores Sociales sobre el Agua*, 2016, pp. 1-29.
- [123] S. D. Costanzo, J. Murby, y J. Bates, «Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment», *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 51, n.º 1-4, pp. 218-223, 2005.
- [124] S.-P. Sun *et al.*, «Degradation of Antibiotic Ciprofloxacin Hydrochloride by Photo-Fenton Oxidation Process», *Environ. Eng. Sci.*, vol. 26, n.º 4, pp. 753-759, 2009.
- [125] J. L. Wilkinson, A. B. A. Boxall, y D. W. Kolpin, «A novel method to characterise levels of pharmaceutical pollution in large-scale aquatic monitoring campaigns», *Appl. Sci.*, vol. 9, pp. 1-14, 2019.
- [126] European Food Safety Authority and European Centre for Disease Prevention and Control, «The European Union Summary Report on Antimicrobial Resistance in zoonotic and indicator bacteria from humans, animals and food in 2017/2018», *EFSA J.*, vol. 18, pp. 1-185, 2020.
- [127] Web of Science, «Showing 52.079 records for TEMA: (ciprofloxacin)», 2020. [En línea]. Disponible en: https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=UA&SID=C3KI7SE3kcDoY2TCXgP&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true. [Accedido: 26-dic-2020].
- [128] E. Marti, J. Jofre, y J. L. Balcazar, «Prevalence of antibiotic resistance genes and bacterial community composition in a river influenced by a wastewater treatment plant», *PLoS One*, vol. 8, n.º 10, pp. 1-8, 2013.
- [129] K. Balakrishna, A. Rath, Y. Praveenkumarreddy, K. S. Guruge, y B. Subedi, «A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 137, pp. 113-120, 2017.
- [130] P. Guerra, M. Kim, A. Shah, M. Alaei, y S. A. Smyth, «Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes», *Sci. Total Environ.*, vol. 473-474, pp. 235-243, 2014.

- [131] A. L. Batt, S. Kim, y D. S. Aga, «Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with varying designs and operations», *Chemosphere*, vol. 68, n.º 3, pp. 428-435, 2007.
- [132] A. Jurado, M. Walther, y M. S. Díaz-Cruz, «Occurrence, fate and environmental risk assessment of the organic microcontaminants included in the Watch Lists set by EU Decisions 2015/495 and 2018/840 in the groundwater of Spain», *Sci. Total Environ.*, vol. 663, pp. 285-296, 2019.
- [133] P. Vazquez-Roig, V. Andreu, M. Onghena, C. Blasco, y Y. Picó, «Assessment of the occurrence and distribution of pharmaceuticals in a Mediterranean wetland (L'Albufera, Valencia, Spain) by LC-MS/MS», *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 400, n.º 5, pp. 1287-1301, 2011.
- [134] World Health Organization, «Global antimicrobial resistance surveillance system (GLASS) report: early implementation 2020», Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO, Geneva, 2020.
- [135] European Food Safety Authority (EFSA), «La resistencia a los antimicrobianos en la UE: las infecciones causadas por bacterias transmitidas por los alimentos son cada vez más difíciles de tratar», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.efsa.europa.eu/es/news/antimicrobial-resistance-eu-infections-foodborne-bacteria-becoming-harder-treat>. [Accedido: 26-dic-2020].
- [136] Parlamento Europeo. Oficina de España, «El Parlamento Europeo alerta sobre el abuso de antibióticos, práctica habitual en países como España e Italia», 2018. [En línea]. Disponible en: https://www.europarl.europa.eu/spain/es/prensa/communicados_de_prensa/pr-2018/06-2018/antibioticos.html. [Accedido: 26-dic-2020].
- [137] N. A. Jain, R. T. Lohiya, y M. J. Umekar, «Spectrophotometric determination of naproxen and esomeprazole in a laboratory mixture by simultaneous equation, absorbtion correction, absorbtion ratio and area under curve methods», *Int. J. Pharma Sci. Res.*, vol. 2, n.º 5, pp. 130-134, 2011.
- [138] J. Brutzkus y M. Varacallo, «Naproxen», *StatPearls*, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK525965/>. [Accedido: 04-abr-2020].
- [139] European Medicines Agency, «Naproxen, esomeprazole magnesium trihydrate», *Key facts and decision*, 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.ema.europa.eu/en/medicines/human/paediatric-investigation-plans/naproxen-esomeprazole-magnesium-trihydrate>. [Accedido: 04-abr-2020].
- [140] P. G. Conaghan, «A turbulent decade for NSAIDs: Update on current concepts of classification, epidemiology, comparative efficacy, and toxicity», *Rheumatol. Int.*, vol. 32, pp. 1491-1502, 2012.

- [141] Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), «Pharmaceutical Market», *OECD.Stat*, 2019. [En línea]. Disponible en: https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=HEALTH_PHMC. [Accedido: 26-dic-2020].
- [142] National Center for Biotechnology Information, «PubChem Compound Summary for CID 156391, Naproxen», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/156391>. [Accedido: 26-dic-2020].
- [143] L. H. M. L. M. Santos, A. N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, y M. C. B. S. M. Montenegro, «Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment», *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, n.º 1-3, pp. 45-95, 2010.
- [144] E. Carmona, V. Andreu, y Y. Picó, «Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water», *Sci. Total Environ.*, vol. 484, pp. 53-63, 2014.
- [145] S. Mohapatra, C.-H. Huang, S. Mukherji, y L. P. Padhye, «Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States», *Chemosphere*, vol. 159, pp. 526-535, 2016.
- [146] B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, y A. J. Guwy, «The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters», *Water Res.*, vol. 43, n.º 2, pp. 363-380, 2009.
- [147] C. I. Kosma, D. A. Lambropoulou, y T. A. Albanis, «Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece», *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, n.º 1-3, pp. 804-817, 2010.
- [148] R. Andreozzi, M. Raffaele, y P. Nicklas, «Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment», *Chemosphere*, vol. 50, n.º 10, pp. 1319-1330, 2003.
- [149] C. Fernández, M. González-Doncel, J. Pro, G. Carbonell, y J. V. Tarazona, «Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization», *Sci. Total Environ.*, vol. 408, n.º 3, pp. 543-551, 2010.
- [150] Í. González Canal, I. Muga Relloso, J. Rodríguez Medina, y M. Blanco Miguel, «Contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas y efluentes hospitalarios», *TecnoAqua*, vol. 29, enero-, pp. 42-54, 2018.
- [151] J. L. Santos, I. Aparicio, y E. Alonso, «Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain)», *Environ. Int.*, vol. 33, n.º 4, pp. 596-601, 2007.

- [152] C. Fernández-López, J. M. Guillén-Navarro, J. J. Padilla, y J. R. Parsons, «Comparison of the removal efficiencies of selected pharmaceuticals in wastewater treatment plants in the region of Murcia, Spain», *Ecol. Eng.*, vol. 95, pp. 811-816, 2016.
- [153] Web of Science, «Showing 13.769 records for TEMA: (naproxen)», 2020. [En línea]. Disponible en: https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=UA&SID=C3KI7SE3kcDoY2TCXgP&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true. [Accedido: 26-dic-2020].
- [154] V. Stancová, A. Ziková, Z. Svobodová, y W. Kloas, «Effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug(NSAID) naproxen on gene expression of antioxidant enzymes in zebrafish (*Danio rerio*)», *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 40, n.º 2, pp. 343-348, 2015.
- [155] A. Ericson y B. A. J. Källén, «Nonsteroidal anti-inflammatory drugs in early pregnancy», *Reprod. Toxicol.*, vol. 15, n.º 4, pp. 371-375, 2001.
- [156] K. Thöne, B. Kollhorst, y T. Schink, «Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Use and the Risk of Acute Myocardial Infarction in the General German Population: A Nested Case–Control Study», *Drugs - Real World Outcomes*, vol. 4, n.º 3, pp. 127-137, 2017.
- [157] Metcalf y Eddy, *Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización*. Madrid: McGraw-Hill, 1995.
- [158] F. Mateos y S. Rodríguez, «Informe de vigilancia tecnológica: tendencias en tecnologías del agua», Fundación EOI, Madrid, 2014.
- [159] A. Rodríguez Fernández-Alba, P. Letón García, R. Rosal García, M. Dorado Valiño, S. Villar Fernández, y J. M. Sanz García, «Informes de vigilancia tecnológica: Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales», Publicaciones madri+d, Madrid, 2006.
- [160] J. J. Santoleri, «Liquid-injection incinerators», en *Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal*, 2nd ed., H. M. Freeman, Ed. New York: McGraw-Hill, 1989, p. 1168.
- [161] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, y R. Marotta, «Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery», *Catal. Today*, vol. 53, n.º 1, pp. 51-59, 1999.
- [162] X. E. Castells, «Sistemas de tratamiento térmico: la incineración», en *Tratamiento y valorización energética de residuos*, Madrid: Díaz de Santos, 2012.

- [163] J. W. Tester *et al.*, «Supercritical Water Oxidation Technology», en *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III*, vol. 518, American Chemical Society, 1993, pp. 35-76.
- [164] P. Kritzer y E. Dinjus, «An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): Existing problems, possible solutions and new reactor concepts», *Chem. Eng. J.*, vol. 83, n.º 3, pp. 207-214, 2001.
- [165] F. Luck, «A review of industrial catalytic wet air oxidation processes», *Catal. Today*, vol. 27, n.º 1, pp. 195-202, 1996.
- [166] F. Luck, «Wet air oxidation: past, present and future», *Catal. Today*, vol. 53, n.º 1, pp. 81-91, 1999.
- [167] S. T. Kolaczowski, P. Plucinski, F. J. Beltran, F. J. Rivas, y D. B. McLurgh, «Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design», *Chem. Eng. J.*, vol. 73, n.º 2, pp. 143-160, 1999.
- [168] N. N. Mahamuni y Y. G. Adewuyi, «Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation», *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, n.º 6, pp. 990-1003, 2010.
- [169] M. A. Oturan y J.-J. Aaron, «Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review», *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, n.º 23, pp. 2577-2641, 2014.
- [170] O. Legrini, E. Oliveros, y A. M. Braun, «Photochemical processes for water treatment», *Chem. Rev.*, vol. 93, n.º 2, pp. 671-698, 1993.
- [171] F. J. Zimmermann, «Waste disposable», US reference number patent: 2665249, 1954.
- [172] Web of Science, «Showing 1.882 records for TEMA: (Catalytic Wet Air Oxidation)», 2020. [En línea]. Disponible en: https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=UA&SID=C3KI7SE3kcDoY2TCXgP&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true. [Accedido: 05-dic-2020].
- [173] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Third Edit. John Wiley & Sons, 1999.
- [174] S. K. Bhargava, J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D. B. Akolekar, y S. C. Grocott, «Wet oxidation and catalytic wet oxidation», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n.º 4, pp. 1221-1258, 2006.
- [175] A. Pintar y J. Levec, «Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions. Kinetics of phenol oxidation», *J. Catal.*, vol. 135, n.º 2, pp. 345-357, 1992.

- [176] J. Levec y A. Pintar, «Catalytic wet-air oxidation processes: A review», *Catal. Today*, vol. 124, n.º 3-4, pp. 172-184, 2007.
- [177] C. T. Rettner, «Reaction of an H-atom beam with Cl/Au(111): Dynamics of concurrent Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood mechanisms», *J. Chem. Phys.*, vol. 101, n.º 2, pp. 1529-1546, 1994.
- [178] J. X. Liang, J. Lin, J. Liu, X. Wang, T. Zhang, y J. Li, «Dual Metal Active Sites in an Ir1/FeOx Single-Atom Catalyst: A Redox Mechanism for the Water-Gas Shift Reaction», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 59, n.º 31, pp. 12868-12875, 2020.
- [179] E. G. Vaschetto *et al.*, «Metal modified silica for catalytic wet air oxidation (CWAO) of glyphosate under atmospheric conditions», *Adsorption*, vol. 25, n.º 7, pp. 1299-1306, 2019.
- [180] R. S. Becker y W. E. Wentworth, *Química general*. Editorial Reverté, S. A., 1977.
- [181] A. Eftaxias, «Catalytic wet air oxidation of phenol in a trickle bed reactor: kinetics and reactor modelling», Universidad Rovira i Virgili, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Química, 2002.
- [182] G. Ovejero, J. L. Sotelo, A. Rodríguez, A. Vallet, y J. García, «Oxidación por vía húmeda catalítica de efluentes empleando un catalizador de Pt soportado en nanotubos de carbono de pared múltiple», *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 2, n.º 2, pp. 11-23, 2011.
- [183] S. Imamura, T. Sakai, y T. Ikuyama, «Wet-oxidation of Acetic Acid Catalyzed by Copper Salts», *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 25, n.º 2, pp. 74-80, 1982.
- [184] J. Barbier, L. Oliviero, B. Renard, y D. Duprez, «Catalytic wet air oxidation of ammonia over M/CeO₂ catalysts in the treatment of nitrogen-containing pollutants», *Catal. Today*, vol. 75, n.º 1, pp. 29-34, 2002.
- [185] S. Hamoudi, A. Sayari, K. Belkacemi, L. Bonneviot, y F. Larachi, «Catalytic wet oxidation of phenol over Pt_xAg_{1-x}MnO₂/CeO₂ catalysts», *Catal. Today*, vol. 62, n.º 4, pp. 379-388, 2000.
- [186] A. Pintar, M. Besson, y P. Gallezot, «Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 30, n.º 1, pp. 123-139, 2001.
- [187] S.-K. Kim y S.-K. Ihm, «Effects of Ce Addition and Pt Precursor on the Activity of Pt/Al₂O₃ Catalysts for Wet Oxidation of Phenol», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, n.º 8, pp. 1967-1972, 2002.
- [188] H. Takayama, Q. Jiang-Yan, K. Inazu, y K. Aika, «Hydrogen-Treated Active Carbon Supported Palladium Catalysts for Wet Air Oxidation of Ammonia», *Chem. Lett.*, vol. 28, n.º 5, pp. 377-378, 1999.

- [189] T.-L. Huang, J. M. MacInnes, y K. R. Cliffe, «Nitrogen Removal from Wastewater by a Catalytic Oxidation Method», *Water Res.*, vol. 35, n.º 9, pp. 2113-2120, 2001.
- [190] A. Sadana y J. R. Katzer, «Involvement of free radicals in the aqueous-phase catalytic oxidation of phenol over copper oxide», *J. Catal.*, vol. 35, n.º 1, pp. 140-152, 1974.
- [191] S. Goto y J. M. Smith, «Trickle-bed reactor performance. Part II. Reaction studies», *AIChE J.*, vol. 21, n.º 4, pp. 714-720, 1975.
- [192] J. Levec y J. M. Smith, «Oxidation of acetic acid solutions in a trickle-bed reactor», *AIChE J.*, vol. 22, n.º 1, pp. 159-168, 1976.
- [193] S. Imamura, «Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, n.º 5, pp. 1743-1753, 1999.
- [194] M. Besson y P. Gallezot, «Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions», *Catal. Today*, vol. 81, n.º 4, pp. 547-559, 2003.
- [195] J. E. Atwater, J. R. Akse, J. A. McKinnis, y J. O. Thompson, «Aqueous phase heterogeneous catalytic oxidation of trichloroethylene», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 11, n.º 1, pp. L11-L18, 1996.
- [196] M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, y J. L. Figueiredo, «Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. I. Influence of surface chemical groups», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 184, n.º 1, pp. 153-160, 1999.
- [197] A. Santos, E. Barroso, y F. García-Ochoa, «Overall rate of aqueous-phase catalytic oxidation of phenol: pH and catalyst loading influences», *Catal. Today*, vol. 48, n.º 1-4, pp. 109-117, 1999.
- [198] B. Coq, J. Marc Planeix, y V. Brotons, «Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 173, n.º 2, pp. 175-183, 1998.
- [199] N. F. Goldshleger, «Fullerenes and fullerene-based materials in catalysis», *Fuller. Sci. Technol.*, vol. 9, n.º 3, pp. 255-280, 2001.
- [200] N. M. Julkapli y S. Bagheri, «Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, n.º 2, pp. 948-979, 2015.
- [201] X. Fan, G. Zhang, y F. Zhang, «Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n.º 10, pp. 3023-3035, 2015.
- [202] J. M. Planeix *et al.*, «Application of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, n.º 17, pp. 7935-7936, 1994.
- [203] Z. Kang *et al.*, «Heterogeneous hydroxylation catalyzed by multi-walled carbon nanotubes at low temperature», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 299, pp. 212-217, 2006.

- [204] P. Serp, M. Corrias, y P. Kalck, «Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 253, n.º 2, pp. 337-358, 2003.
- [205] J. K. Chinthajjala, K. Seshan, y L. Lefferts, «Preparation and application of carbon-nanofiber based microstructured materials as catalyst supports», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n.º 12, pp. 3968-3978, 2007.
- [206] Y. Zhang, B.-T. Zhang, Y. Teng, J. Zhao, y X. Sun, «Heterogeneous activation of persulfate by carbon nanofiber supported Fe₃O₄@carbon composites for efficient ibuprofen degradation», *J. Hazard. Mater.*, vol. 401, p. 123428, 2021.
- [207] Sushma, M. Kumari, y A. K. Saroha, «Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review», *J. Environ. Manage.*, vol. 228, pp. 169-188, 2018.
- [208] P. Zhang, Z. A. Qiao, y S. Dai, «Recent advances in carbon nanospheres: Synthetic routes and applications», *Chem. Commun.*, vol. 51, n.º 45, pp. 9246-9256, 2015.
- [209] X. Zhu, S. Wang, W. Huang, Y. Tian, y X. Wang, «Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres with uniform size by a facile one-pot aqueous strategy under highly acidic conditions», *Carbon N. Y.*, vol. 105, pp. 521-528, 2016.
- [210] M. J. Dietrich, T. L. Randall, y P. J. Canney, «Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater», *Environ. Prog.*, vol. 4, n.º 3, pp. 171-177, 1985.
- [211] W. M. Fassell y D. W. Bridges, «Wet oxidation process for waste material», US reference number patent: 3920548, 1975.
- [212] D. Duprez y F. Cavani, Eds., *Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis: from laboratory to industry*. Imperial College Press, 2014.
- [213] J. Baloyi, T. Ntho, y J. Moma, «Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: A review», *RSC Adv.*, vol. 8, n.º 10, pp. 5197-5211, 2018.
- [214] A. T. Hubbard y P. Somasundaran, Eds., *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2nd ed. New York: Taylor & Francis, 2006.
- [215] P. Serp, R. Feurer, P. Kalck, Y. Kihn, J. Faria, y J. L. Figueiredo, «A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres», *Carbon N. Y.*, vol. 39, pp. 621-626, 2001.
- [216] P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck, J. L. Faria, y J. L. Figueiredo, «Novel carbon supported material: highly dispersed platinum particles on carbon nanospheres», *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n.º 8, pp. 1980-1981, 2001.
- [217] T. Yang *et al.*, «A synthetic strategy for carbon nanospheres impregnated with highly monodispersed metal nanoparticles», *NPG Asia Mater.*, vol. 8, n.º 2, 2016.

- [218] N. P. Wickramaratne y M. Jaroniec, «Facile synthesis of polymer and carbon spheres decorated with highly dispersed metal nanoparticles», *Chem. Commun.*, vol. 50, n.º 82, pp. 12341-12343, 2014.
- [219] J. Liu, T. Yang, D.-W. Wang, G. Q. (Max) Lu, D. Zhao, y S. Z. Qiao, «A facile soft-template synthesis of mesoporous polymeric and carbonaceous nanospheres», *Nat. Commun.*, vol. 4, n.º 1, p. 2798, 2013.
- [220] T. Yang *et al.*, «Hierarchical mesoporous yolk–shell structured carbonaceous nanospheres for high performance electrochemical capacitive energy storage», *Chem. Commun.*, vol. 51, n.º 13, pp. 2518-2521, 2015.
- [221] J.-Y. Miao *et al.*, «Synthesis and properties of carbon nanospheres grown by CVD using Kaolin supported transition metal catalysts», *Carbon N. Y.*, vol. 42, n.º 4, pp. 813-822, 2004.
- [222] A. Nieto-Márquez, R. Romero, A. Romero, y J. L. Valverde, «Carbon nanospheres: Synthesis, physicochemical properties and applications», *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n.º 6, pp. 1664-1672, 2011.
- [223] A. Heidari y H. Younesi, «Synthesis, characterization and life cycle assessment of carbon nanospheres from waste tires pyrolysis over ferrocene catalyst», *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, n.º 2, p. 103669, 2020.
- [224] J. Choma, D. Jamiola, K. Augustynek, M. Marszewski, M. Gao, y M. Jaroniec, «New opportunities in Stöber synthesis: preparation of microporous and mesoporous carbon spheres», *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n.º 25, pp. 12636-12642, 2012.
- [225] S. Xu, Y. Luo, y B. Tan, «Recent Development of Hypercrosslinked Microporous Organic Polymers», *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, n.º 6, pp. 471-484, 2013.
- [226] F. Bergius, «Production of hydrogen from water and coal from cellulose at high temperatures and pressures», *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 32, n.º 9, pp. 462-467, 1913.
- [227] M.-M. Titirici *et al.*, «Sustainable carbon materials», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n.º 1, pp. 250-290, 2015.
- [228] R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, J. H. Clark, y M.-M. Titirici, «Always Look on the “Light” Side of Life: Sustainable Carbon Aerogels», *ChemSusChem*, vol. 7, n.º 3, pp. 670-689, 2014.
- [229] M. M. Titirici, A. Thomas, S.-H. Yu, J.-O. Müller, y M. Antonietti, «A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization», *Chem. Mater.*, vol. 19, n.º 17, pp. 4205-4212, 2007.

- [230] C. Falco, N. Baccile, y M.-M. Titirici, «Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons», *Green Chem.*, vol. 13, n.º 11, pp. 3273-3281, 2011.
- [231] N. Baccile, M. Antonietti, y M.-M. Titirici, «One-Step Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped Nanocarbons: Albumine Directing the Carbonization of Glucose», *ChemSusChem*, vol. 3, n.º 2, pp. 246-253, 2010.
- [232] T.-P. Fellingner, R. J. White, M.-M. Titirici, y M. Antonietti, «Borax-Mediated Formation of Carbon Aerogels from Glucose», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, n.º 15, pp. 3254-3260, 2012.
- [233] P. Zhang, J. Yuan, T.-P. Fellingner, M. Antonietti, H. Li, y Y. Wang, «Improving Hydrothermal Carbonization by Using Poly(ionic liquid)s», *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, n.º 23, pp. 6028-6032, 2013.
- [234] R. J. White, K. Tauer, M. Antonietti, y M.-M. Titirici, «Functional Hollow Carbon Nanospheres by Latex Templating», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n.º 49, pp. 17360-17363, 2010.
- [235] K. Tang *et al.*, «Hollow Carbon Nanospheres with Superior Rate Capability for Sodium-Based Batteries», *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, n.º 7, pp. 873-877, 2012.
- [236] S. Kubo, R. J. White, N. Yoshizawa, M. Antonietti, y M.-M. Titirici, «Ordered Carbohydrate-Derived Porous Carbons», *Chem. Mater.*, vol. 23, n.º 22, pp. 4882-4885, 2011.
- [237] T. Chen, L. Pan, T. Lu, C. Fu, D. H. C. Chua, y Z. Sun, «Fast synthesis of carbon microspheres via a microwave-assisted reaction for sodium ion batteries», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 5, pp. 1263-1267, 2014.
- [238] Y. Ouyang, H. Shi, R. Fu, y D. Wu, «Highly Monodisperse Microporous Polymeric and Carbonaceous Nanospheres with Multifunctional Properties», *Sci. Rep.*, vol. 3, n.º 1, p. 1430, 2013.
- [239] X. Huang, S. Kim, M. S. Heo, J. E. Kim, H. Suh, y I. Kim, «Easy Synthesis of Hierarchical Carbon Spheres with Superior Capacitive Performance in Supercapacitors», *Langmuir*, vol. 29, n.º 39, pp. 12266-12274, 2013.
- [240] W. Stöber, A. Fink, y E. Bohn, «Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, n.º 1, pp. 62-69, 1968.
- [241] C. Liang, Z. Li, y S. Dai, «Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification», *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, n.º 20, pp. 3696-3717, 2008.
- [242] J. Liu *et al.*, «Extension of The Stöber Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol-Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres», *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, n.º 26, pp. 5947-5951, 2011.

- [243] S. Tanaka, H. Nakao, T. Mukai, Y. Katayama, y Y. Miyake, «An Experimental Investigation of the Ion Storage/Transfer Behavior in an Electrical Double-Layer Capacitor by Using Monodisperse Carbon Spheres with Microporous Structure», *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n.º 51, pp. 26791-26799, 2012.
- [244] N. P. Wickramaratne y M. Jaroniec, «Importance of small micropores in CO₂ capture by phenolic resin-based activated carbon spheres», *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n.º 1, pp. 112-116, 2013.
- [245] N. P. Wickramaratne y M. Jaroniec, «Activated Carbon Spheres for CO₂ Adsorption», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, n.º 5, pp. 1849-1855, 2013.
- [246] C. Zhang *et al.*, «Highly porous carbon spheres for electrochemical capacitors and capacitive flowable suspension electrodes», *Carbon N. Y.*, vol. 77, pp. 155-164, 2014.
- [247] J. Ludwinowicz y M. Jaroniec, «Potassium salt-assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO₂ adsorption», *Carbon N. Y.*, vol. 82, pp. 297-303, 2015.
- [248] V. G. Pol, L. K. Shrestha, y K. Ariga, «Tunable, Functional Carbon Spheres Derived from Rapid Synthesis of Resorcinol-Formaldehyde Resins», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n.º 13, pp. 10649-10655, 2014.
- [249] P. Zhang, Z.-A. Qiao, Z. Zhang, S. Wan, y S. Dai, «Mesoporous graphene-like carbon sheet: high-power supercapacitor and outstanding catalyst support», *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 31, pp. 12262-12269, 2014.
- [250] J. Wei *et al.*, «Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres and Fe-N/carbon nanospheres as efficient oxygen reduction electrocatalysts», *Nanoscale*, vol. 7, n.º 14, pp. 6247-6254, 2015.
- [251] Y. Liu, K. Ai, y L. Lu, «Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields», *Chem. Rev.*, vol. 114, n.º 9, pp. 5057-5115, 2014.
- [252] R. Liu *et al.*, «Dopamine as a Carbon Source: The Controlled Synthesis of Hollow Carbon Spheres and Yolk-Structured Carbon Nanocomposites», *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, n.º 30, pp. 6799-6802, 2011.
- [253] R. Liu, F. Qu, Y. Guo, N. Yao, y R. D. Priestley, «Au@carbon yolk-shell nanostructures via one-step core-shell-shell template», *Chem. Commun.*, vol. 50, n.º 4, pp. 478-480, 2014.
- [254] R. Liu, Y.-W. Yeh, V. H. Tam, F. Qu, N. Yao, y R. D. Priestley, «One-pot Stöber route yields template for Ag@carbon yolk-shell nanostructures», *Chem. Commun.*, vol. 50, n.º 65, pp. 9056-9059, 2014.

- [255] J. Choma, D. Jamiola, K. Augustynek, M. Marszewski, y M. Jaroniec, «Carbon–gold core–shell structures: formation of shells consisting of gold nanoparticles», *Chem. Commun.*, vol. 48, n.º 33, pp. 3972-3974, 2012.
- [256] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, y S. Dai, «Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers», *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, n.º 43, pp. 5785-5789, 2004.
- [257] Y. Fang *et al.*, «A low-concentration hydrothermal synthesis of biocompatible ordered mesoporous carbon nanospheres with tunable and uniform size», *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, n.º 43, pp. 7987-7991, 2010.
- [258] J. Schuster *et al.*, «Spherical Ordered Mesoporous Carbon Nanoparticles with High Porosity for Lithium–Sulfur Batteries», *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, n.º 15, pp. 3591-3595, 2012.
- [259] S. Wang *et al.*, «Temperature-Programmed Precise Control over the Sizes of Carbon Nanospheres Based on Benzoxazine Chemistry», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n.º 39, pp. 15304-15307, 2011.
- [260] A.-H. Lu *et al.*, «Easy Synthesis of Hollow Polymer, Carbon, and Graphitized Microspheres», *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, n.º 9, pp. 1615-1618, 2010.
- [261] G.-H. Wang, Q. Sun, R. Zhang, W.-C. Li, X.-Q. Zhang, y A.-H. Lu, «Weak Acid–Base Interaction Induced Assembly for the Synthesis of Diverse Hollow Nanospheres», *Chem. Mater.*, vol. 23, n.º 20, pp. 4537-4542, 2011.
- [262] Z.-A. Qiao, B. Guo, A. J. Binder, J. Chen, G. M. Veith, y S. Dai, «Controlled Synthesis of Mesoporous Carbon Nanostructures via a “Silica-Assisted” Strategy», *Nano Lett.*, vol. 13, n.º 1, pp. 207-212, 2013.
- [263] I. Iliuta y F. Larachi, «Wet air oxidation solid catalysis analysis of fixed and sparged three-phase reactors», *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 40, n.º 2, pp. 175-185, 2001.
- [264] S. M. Englund, «Chemical processing - Batch or continuous: Part I», *J. Chem. Educ.*, vol. 59, n.º 9, pp. 766-768, 1982.
- [265] S. M. Englund, «Chemical processing - Batch or continuous?: Part II», *J. Chem. Educ.*, vol. 59, n.º 10, pp. 860-862, 1982.
- [266] C. Filippi-Bossy, J. Bordet, J. Villermaux, S. Marchal-Brassely, y C. Georgakis, «Batch reactor optimization by use of tendency models», *Comput. Chem. Eng.*, vol. 13, n.º 1, pp. 35-47, 1989.
- [267] C. N. Satterfield, «Trickle-Bed Reactors», *AIChE J.*, vol. 21, n.º 2, pp. 209-228, 1975.

- [268] V. V. Ranade, R. Chaudhari, y P. R. Gunjal, *Trickle bed reactors: Reactor engineering and applications*. Elsevier B.V, 2011.
- [269] M. P. Duduković, F. Larachi, y P. L. Mills, «Multiphase catalytic reactors: a perspective on current knowledge and future trends», *Catal. Rev.*, vol. 44, n.º 1, pp. 123-246, 2002.
- [270] S. T. Sie y R. Krishna, «Process development and scale up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes», *Rev. Chem. Eng.*, vol. 14, n.º 3, pp. 203-252, 1998.
- [271] P. A. Ramachandran y R. . Chaudhari, *Three-phase Catalytic Reactors*. Gordon and Breach Science Publishers, 1983.
- [272] A. K. Saroha y K. D. P. Nigam, «Trickle bed reactors», *Rev. Chem. Eng.*, vol. 12, n.º 3-4, pp. 207-347, 1996.
- [273] P. R. Gunjal, M. N. Kashid, V. V. Ranade, y R. V. Chaudhari, «Hydrodynamics of trickle-bed reactors: Experiments and CFD modeling», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, n.º 16, pp. 6278-6294, 2005.
- [274] M. H. Al-Dahhan y M. P. Duduković, «Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure», *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, n.º 15, pp. 2377-2389, 1995.
- [275] S. Fukushima y K. Kusaka, «Interfacial area and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow», *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 10, n.º 6, pp. 461-467, 1977.
- [276] V. V. Ranade, R. V. Chaudhari, y P. R. Gunjal, «Reaction Engineering of Trickle Bed Reactors», en *Trickle Bed reactors; Reactor Engineering and Applications*, 2011, pp. 77-116.
- [277] G. Ovejero, J. L. Sotelo, J. García, y A. Rodríguez, «Catalytic removal of phenol from aqueous solutions in a trickle-bed reactor», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 80, n.º 4, pp. 406-412, 2005.
- [278] M. F. Abid, G. M. Alwan, y L. A. Abdul-Ridha, «Study on Catalytic Wet Air Oxidation Process for Phenol Degradation in Synthetic Wastewater Using Trickle Bed Reactor», *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 41, n.º 7, pp. 2659-2670, 2016.
- [279] A. Vallet, G. Ovejero, A. Rodríguez, J. A. Peres, y J. García, «Ni/MgAlO regeneration for catalytic wet air oxidation of an azo-dye in trickle-bed reaction», *J. Hazard. Mater.*, vol. 244-245, pp. 46-53, 2013.



CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO II

Materiales y métodos

En este apartado se detallan los productos utilizados para todos los experimentos y métodos de análisis realizados en el laboratorio, el método de síntesis para el material catalítico que se empleó en los experimentos de oxidación húmeda catalítica, así como todas las instalaciones utilizadas para cada uno de los experimentos y las técnicas usadas para análisis.

2.1. PRODUCTOS EMPLEADOS

En este trabajo se han empleado los productos que se detallan a continuación, clasificados en función del estado de agregación en el que se encuentran, Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Lista de materiales químicos utilizados para los experimentos de esta investigación.

Compuesto	Marca	Pureza (%)	Nº CAS	M, g mol ⁻¹	Estado
Aire 1x	Praxair	99,9	-	-	gas
Nitrógeno 3x (N ₂)	Praxair	99,999	-	-	gas
Hidrógeno 3x (H ₂)	Praxair	99,999	-	-	gas
Acetonitrilo (C ₂ H ₃ N)	Fisher	+ 99,8	75-05-8	41,05	líquido
Ácido ortofosfórico (H ₃ PO ₄)	Merck	85	7664-38-2	98,00	líquido
Formaldehído (CH ₂ O)	Merck	37	50-00-0	30,03	líquido
Ácido nítrico (HNO ₃)	Carlo Erba	69,5	7697-37-2	63,01	líquido
Ácido clorhídrico (HCl)	Honeywell Fluka	37	7732-18-5	36,46	líquido
Etanol (C ₂ H ₆ O)	Fisher	Absoluto	64-17-5	46,07	líquido
Reactivo Folin-Ciocalteu	Supelco	-	-	-	líquido
Kit de cubetas 985 029	Macherey- Nagel	-	-	-	líquido
Resorcinol (C ₆ H ₆ O ₂)	Merck	99	108-46-3	110,11	sólido
Ácido plurónico F127 (C ₃ H ₆ O·C ₂ H ₄ O) _x	Merck	-	9003-11-6	12600	sólido
Bisfenol A (C ₁₅ H ₁₆ O ₂)	Merck	≥ 99	80-05-7	228,29	sólido
Ciprofloxacina (C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃)	Merck	≥ 98	85721-33-1	331,34	sólido
Naproxeno (C ₁₄ H ₁₄ O ₃)	Merck	99	26159-34-2	230,26	sólido
Nanotubos de carbono MWNT – L - P	Sun Nanotech Co Ltd (Sunnano)	≥ 90	-	-	sólido
5% of Ru (AC-Ru)	Merck	-	84031*	-	sólido
Cloruro de rutenio hidratado (RuCl ₃ xH ₂ O)	Merck	-	14898-67-0	207,43**	sólido
Ácido cloroplatínico hexahidratado (H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O)	Merck	-	26023-84-7	517,90	sólido
Nitrato de hierro(III) nonahidratado Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	Panreac	98	7782-61-8	404,00	sólido
Nitrato de níquel(II) hexahidratado Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	Panreac		13478-00-7	209,81	sólido
Hidróxido sódico (NaOH)	Merck	≥ 97	1310-73-2	40,00	sólido
Bromuro potásico (KBr)	Supelco	99,5	7758-02-3	119,01	sólido
Fenol (C ₆ H ₅ OH)	Merck	99,5	108-95-2	94,11	sólido
Sulfato magnésico heptahidratado (MgSO ₄ 7H ₂ O)	Supelco	99,5	10034-99-8	246,48	sólido
Cloruro amónico (NH ₄ Cl)	Supelco	99,5	12125-02-9	53,49	sólido
Sulfato amónico ((NH ₄) ₂ SO ₄)	Supelco	99,5	7783-20-2	132,14	sólido
Nitrato potásico (KNO ₃)	Supelco	99,5	7757-79-1	101,10	sólido
Bacterias BioFix Lumi	SDI	-	-	-	liofilizada
Solución reconstituyente BioFix Lumi	Azur Environmental	-	-	-	liofilizada

* código fabricante

**base anídra

2.2. SÍNTESIS DE NANOESFERAS DE CARBONO

2.2.1. INSTALACIÓN DE LA SÍNTESIS DE LAS NANOESFERAS DE CARBONO

La instalación experimental necesaria para la síntesis de las nanoesferas de carbono es la que se muestra en la Figura 2.1, que operando en discontinuo consta de varios elementos: sistema de agitación, calefacción y reacción.

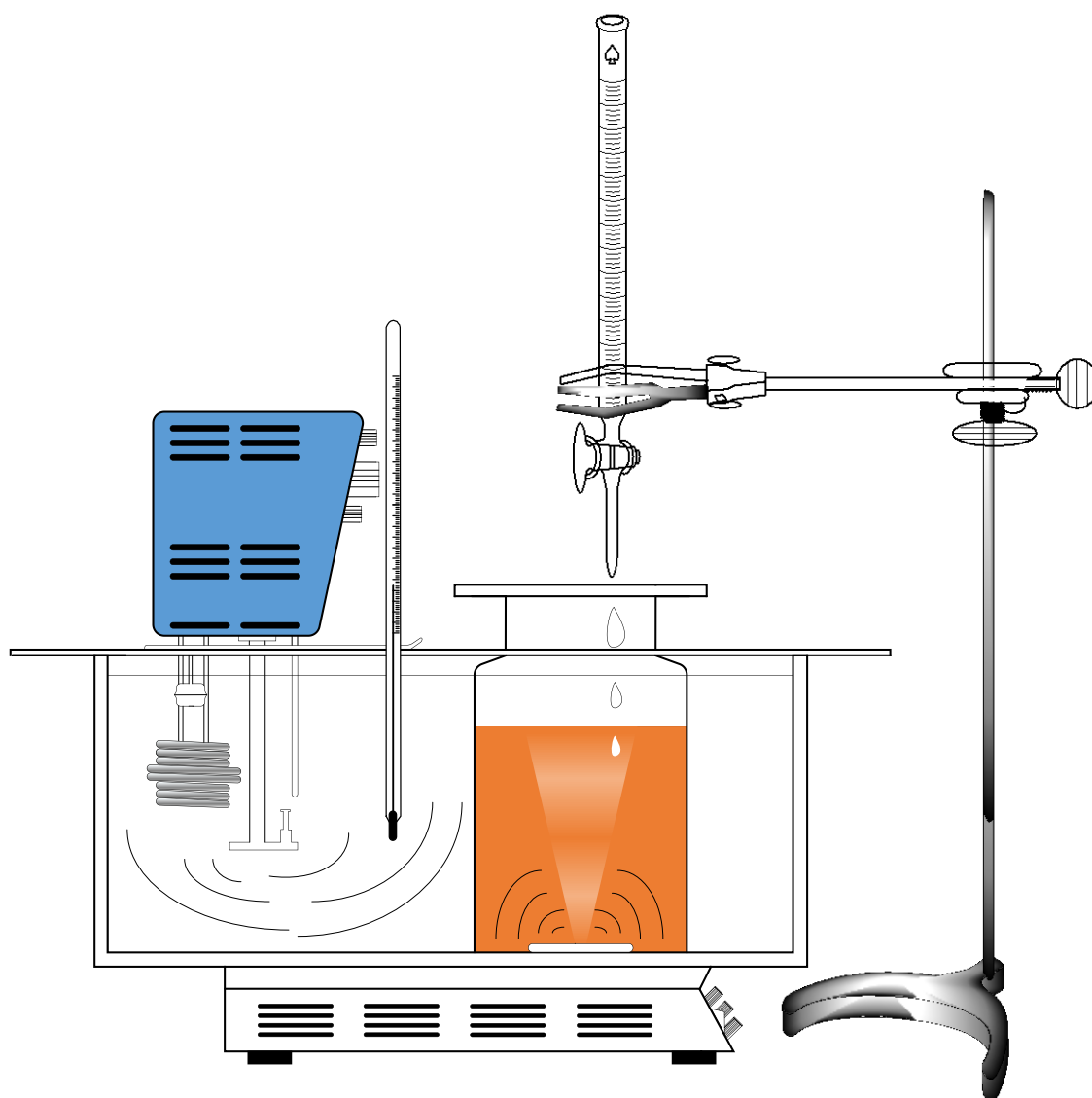


Figura 2.1. Instalación para la síntesis del material crudo de las nanoesferas (PNS).

El sistema de agitación está formado por un agitador magnético múltiple de JP Selecta de tipo Multimatic 5-S. Este agitador puede alcanzar una velocidad de agitación máxima de 1600 rpm y puede soportar una temperatura de 300 °C. La velocidad de giro que se empleó para la experimentación no sobrepasó nunca los 500 rpm porque se formaban espumas [1].

El sistema de calefacción estaba formado por un termostato de inmersión Tectron-200, JP Selecta, con un intervalo de temperaturas para trabajar entre los 5 y 200 °C; un termómetro y un baño de silicona que actuaba como fluido calefactor. El termostato tenía un sensor de temperatura por termorresistencia Pt 100, una bomba de circulación, con caudal regulable para agitación, un serpentín de refrigeración, un cuerpo exterior metálico recubierto en epoxi con todos los elementos en contacto con el líquido en acero inoxidable AISI 304 y una profundidad mínima de fijación a la cubeta de 14 cm [2].

El sistema de reacción estaba formado por un matraz reactor de vidrio Pyrex de la marca Anorsa cilíndrico de 2 L de capacidad, que actuaba como un reactor discontinuo de mezcla completa, en el que el agitador era un imán en el fondo del recipiente. Para adicionar el formaldehído se empleó una bureta de $10 \pm 0,02$ mL de capacidad de VWR modelo 612-4139. En la parte superior del reactor, después de adicionar todos los reactivos, se situaba la tapadera o papel de film para llevar a cabo la reacción durante el tiempo requerido sin que se produjera la evaporación del agua del interior.

La instalación de pirólisis era la misma que la de la activación/reducción del catalizador, Figura 2.2. Constaba de un horno Severn Furnaces TF38/3/32/F de 1200 °C de temperatura máxima, de 38 mm de diámetro libre interno, 30 cm de longitud, 110 V y 1300 W de potencia. En él que se introducía un reactor de cuarzo con una placa porosa a mitad de altura que permitía pasar a su través los gases con los que se trabajara. El gas se introducía a través de unas conducciones de plástico desde la bala de gas con un manorreductor de baja presión que se utilizaba pasando por un controlador de flujo másico, de Iberfluid Bronkhorst modelo F-201C-RAA, que se controlaba a través de un ordenador con el programa FLOWDDE 32 V4.38 y FlowView V1.15. El control de temperatura del horno se hacía a través de un controlador de la marca Severn Furnaces también de 115 V. El transformador de corriente era de Avon Transformers modelo 1CP425 tipo DW.

El circuito que seguía el gas desde su cilindro a presión era el siguiente: saliendo del cilindro a presión pasaba por una válvula de corte, después por el controlador másico y entraba al reactor a través de la boquilla superior en un flujo de sentido descendente para salir por la parte inferior a un frasco lavador de gases de vidrio de 500 mL de capacidad llenado con agua para el control del burbujeo del gas.

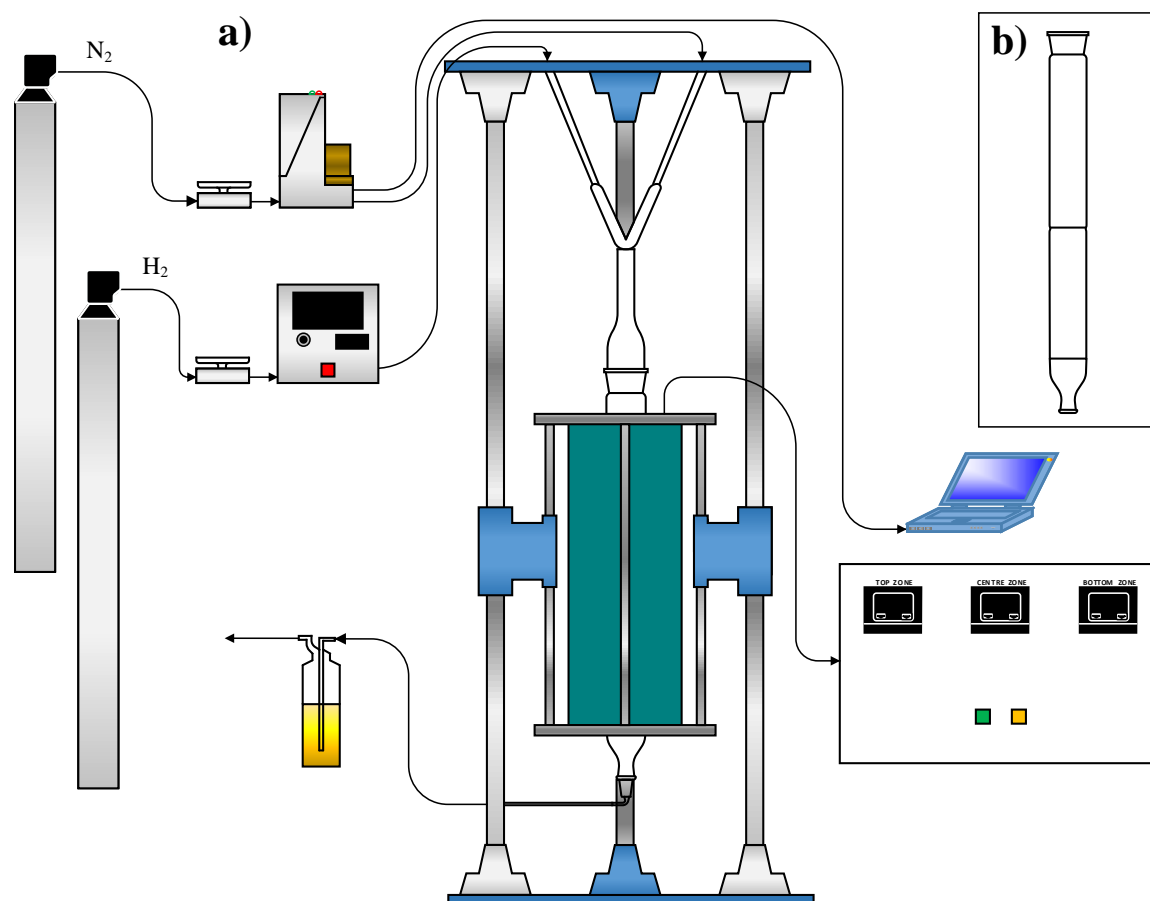


Figura 2.2. Instalación de pirólisis y reducción/activación: a) instalación completa y b) reactor de cuarzo.

2.2.2. PROCEDIMIENTO PARA LA SÍNTESIS DE LAS NANOESFERAS DE CARBONO

Como ya se explicó en la sección de Introducción existen numerosos métodos para la síntesis de las nanoesferas de carbono, siendo los métodos de autoensamblajes los más utilizados últimamente y más novedosos porque permiten mejor control de las propiedades de las nanoesferas. De estos, se ha elegido el método llevado por Zhu y col. (2016) para la síntesis de estos materiales, que se emplearon como soporte para la síntesis de los catalizadores [3]. Según estos autores los reactivos empleados para la síntesis era el etanol, agua ultrapura, HCl 2 M, ácido plurónico F127, resorcinol (R) y formaldehído (F). La relación molar de los reactivos utilizados en la síntesis era: 1 R: 2 F: 40 HCl: 0,016 F127. De tal forma que, según la relación molar de estos autores y teniendo en cuenta la pureza de cada uno de los reactivos que se utilizaron en el laboratorio según la Tabla 2.1, el volumen necesario de cada uno de los componentes químicos para hacer una síntesis con un volumen de 1,5 L es el que se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Cantidades de cada uno de los reactivos para la síntesis de las nanoesferas de carbono.

H ₂ O (mL)	HCl (mL)	F127 (g)	Etanol (mL)	R (g)	F (mL)
1066,15	246,35	3,6000	187,50	1,9666	10,73

Para la síntesis de las nanoesferas de carbono se probaron diferentes valores de razón molar R/F desde 0,25 a 0,60, para evaluar su influencia en las propiedades texturales finales, químicas y morfológicas de las nanoesferas de carbono.

La síntesis de las nanoesferas de carbono comenzaba ajustando la temperatura del baño a 70 °C. El orden de adición de los compuestos químicos es el que muestra la Tabla 2.2. Después de adicionar cada reactivo sólido era necesario dejar un tiempo tal que la disolución tuviera un color transparente y totalmente homogéneo, que dependía de la temperatura de la disolución y de la cantidad a preparar. Para verter el formaldehído a la disolución fue necesario el empleo de una bureta para dejar caer gota a gota todo el volumen calculado al volumen de disolución total de la mezcla. El cambio de color de incoloro transparente a blanco se veía durante la adición del formaldehído o al finalizar su adición. Después de la última gota de formaldehído adicionada se empezaba a contar un tiempo de 23 h a 70 °C con agitación constante. Al cabo de media hora el color pasaba de blanco a beige y luego ya se iba oscureciendo a naranja progresivamente.

Al pasar el tiempo de 23 h, el reactor se extraía del baño de silicona y se procedía a su centrifugación en tubos de 25 mL en la centrífuga de JP Selecta Meditronic-BL-S 7000599 con un cabezal angular de 6 orificios durante 10 min y 4500 rpm. Al centrifugar se observaba la separación de dos capas: una casi incolora transparente sobrenadante y una de color naranja, con consistencia de sólido mojado, Figura 2.3, material crudo de las nanoesferas de carbono mojado de color naranja (PNS). El líquido sobrenadante se separaba con ayuda de una pipeta y el sólido se raspaba del fondo del tubo de la centrifugadora con una espátula y con agua ultrapura, que se depositaba en unas placas cerámicas o cápsulas de evaporación de gran diámetro con respecto a su altura, Figura 2.4a, para posteriormente dejar secando por la noche en la estufa a 75 °C, Figura 2.4b, obteniéndose las nanoesferas de carbono secas. Las estufas que se utilizaron fueron de la marca Heraeus: modelo T5060 de 2150 W de potencia y modelo T6060(I) con una potencia de 1500 W.



Figura 2.3. Material crudo de nanoesferas de carbono sin centrifugar (izquierda) y centrifugado (derecha).

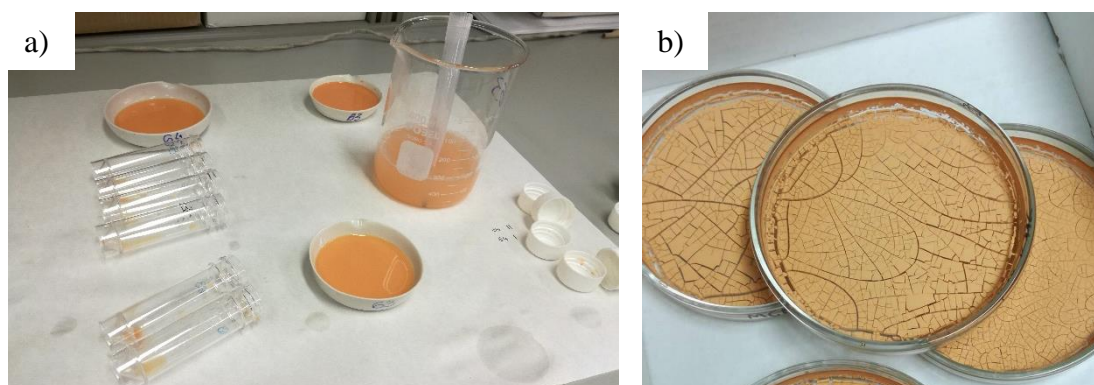


Figura 2.4. Material crudo de nanoesferas de carbono en las placas cerámicas: a) antes de secar, b) después de secar.

Al día siguiente se procedía a la pesada del material crudo de nanoesferas de carbono (PNS) y a la pirólisis para la eliminación de la plantilla F127 a 430 °C en atmósfera de N₂, obteniendo las nanoesferas pirolizadas (CNS). El material se vertía directamente sobre la placa porosa del reactor de cuarzo. No se ejecutaba la pirólisis a mayor temperatura porque el rendimiento del proceso de pirólisis se veía drásticamente reducido a un 10% a 800 °C. La rampa de temperatura que se utilizaba se muestra en la Figura 2.5, con un caudal constante de 100 mL min⁻¹ de N₂ a 700 mm Hg.

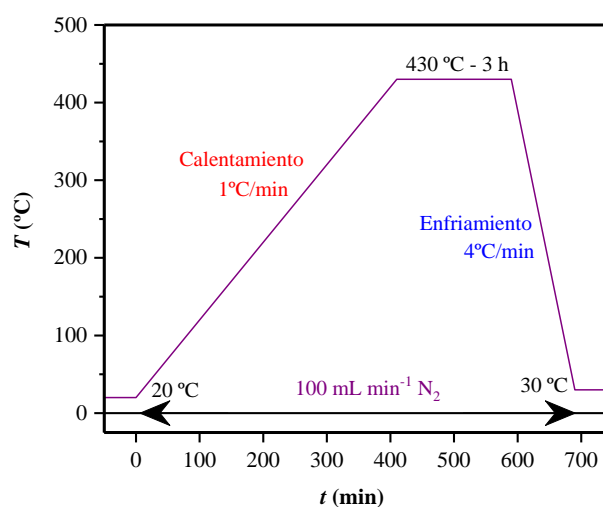


Figura 2.5. Programa de temperaturas utilizado para la pirólisis del material crudo de nanoesferas de carbono.

2.3. SÍNTESIS DE CATALIZADORES A PARTIR DE NANOESFERAS DE CARBONO

Los pasos que se describen a continuación son los necesarios para utilizar las nanoesferas de carbono como soporte de buen anclaje del metal para convertirlo en un catalizador.

2.3.1. FUNCIONALIZACIÓN

El siguiente paso fue la modificación de las propiedades superficiales de las nanoesferas de carbono mediante un tratamiento químico de funcionalización, con el que se pretendió que el anclaje con el metal fuera mejor del que se lograría sin este método.

La instalación que se empleó fue la que se muestra en la Figura 2.6, que consta de: una placa calefactora, un cristizador con pico para el baño de silicona, un matraz de fondo redondo de 3 bocas esmeriladas y bocas laterales inclinadas, un termómetro, una columna refrigerante de bolas y un tapón de polietileno para la otra boquilla del matraz. Aparte del material que se muestra en la Figura 2.6 fue necesario también: un agitador magnético pequeño, un plato cerámico para el interior del matraz de fondo redondo y un soporte pie con las pinzas necesarias para el sistema.

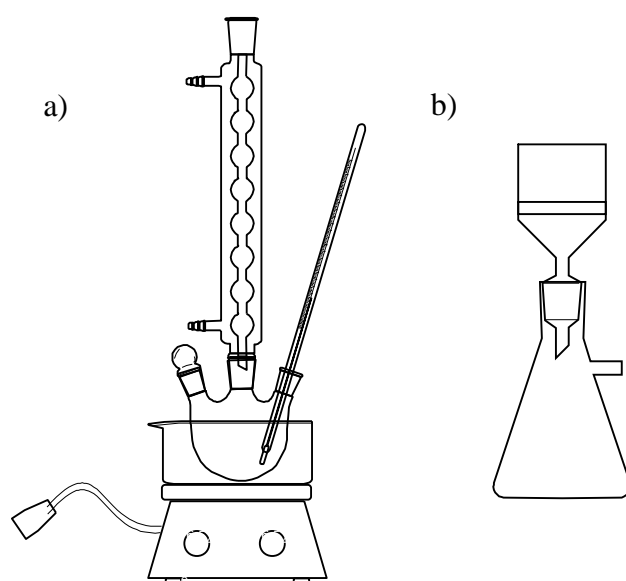


Figura 2.6. Instalaciones: a) funcionalización de las nanoesferas de carbono, b) lavado de las nanoesferas de carbono.

El procedimiento que se siguió para la síntesis fue el propuesto por Aguilar y col. (2005): baño del carbón en una disolución de HNO_3 6 M a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h siendo la proporción a seguir de 1 g de carbón por 10 mL de disolución [4].

Posteriormente, el sólido se lavaba con agua ultrapura con ayuda de un embudo cilíndrico con placa porosa y un matraz kitasato para vacío con la boca esmerilada que se conectaba a una bomba de vacío, Figura 2.6. Así se pasaba de un pH ácido a neutro.

Finalmente, el sólido humedecido que se obtenía a pH neutro se introducía en la estufa para secar durante la noche a $110\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.2. IMPREGNACIÓN POR HUMEDAD INCIPIENTE

La impregnación por humedad incipiente se realizó utilizando distintos precursores mostrados en la Tabla 2.1. El procedimiento era muy sencillo. El soporte que se empleó fue las nanoesferas de carbono funcionalizadas previamente. En primer lugar, se determinó el volumen húmedo del soporte, es decir, la mínima cantidad de disolvente para llenar completamente los poros que a su vez es la cantidad máxima absorbible por los poros de las nanoesferas de carbono. Para ello se mojaba con agua 1 g de las nanoesferas de carbono funcionalizadas con una cantidad de agua que se medía. Esta cantidad de agua era la necesaria para mojar el sólido completamente, pero sin que excediese volumen de agua en el recipiente empleado. En el caso de las nanoesferas de carbono, el volumen empleado de agua por cada gramo de nanoesferas de carbono era de 1,5 mL, mientras que en el caso de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT o CNT) comerciales era de 2,8 mL.

A continuación, sabiendo el porcentaje en peso del metal que se deseaba tener en el catalizador (Z) y la cantidad de soporte funcionalizado a impregnar (Y) se calculaba la masa del precursor que era necesario adicionar, $m_{\text{precursor}}$, a partir de la masa de metal, m_{metal} , teniendo en cuenta las masas molares del metal y del precursor, M_{metal} y $M_{\text{precursor}}$, respectivamente, así como la relación molar de metal a precursor (X) a partir de su fórmula molecular, según la ecuación (2.1) y (1.6):

$$\frac{Z}{100} = \frac{m_{\text{metal}}}{Y + m_{\text{metal}}} \quad (2.1)$$

$$m_{\text{precursor}} = \frac{m_{\text{metal}}}{M_{\text{metal}}} \frac{1}{X} M_{\text{precursor}} \quad (2.2)$$

Para ello era necesario saber el valor de las masas molares de los elementos metálicos, reflejados en la Tabla 2.3, y, por regla de tres, se podía saber qué cantidad de agua ultrapura se requería para impregnar la masa conocida de las nanoesferas de carbono funcionalizadas.

Tabla 2.3. Masas molares de los metales y relaciones molares metal/precursor.

M_{Ru} (g mol ⁻¹)	M_{Pt} (g mol ⁻¹)	M_{Fe} (g mol ⁻¹)	M_{Ni} (g mol ⁻¹)	X_{Ru}	X_{Pt}	X_{Fe}	X_{Ni}
101,07	195,08	55,85	58,69	1	1	1	1

Después del cálculo, el procedimiento a seguir fue el siguiente: pesada del precursor, disolución del precursor en el volumen exacto de agua ultrapura y adición de la disolución a la masa seca de las nanoesferas de carbono funcionalizadas gota a gota y nunca repitiendo el mismo lugar de masa. Se alternaba la adición de volumen con la introducción del vaso en el baño de ultrasonidos para hacer que la disolución llegara completamente a

todos los poros del soporte. El baño de ultrasonidos era de VWR modelo USC 600THD/HF con una potencia del calentador de 400 W. Cuando se terminaba de adicionar todo el volumen se dejaba el sólido mojado en el baño de ultrasonidos unos 30 min más y, finalmente, se llevaba a la estufa a 110 °C.

El material necesario para este método fue: pipetas monocal canal manual y puntas de pipeta para medir la cantidad de agua, vidrio de reloj en el que pesar el precursor, vasos de precipitados en donde contener las nanoesferas de carbono y la disolución de precursor y agua, pipeta pasteur para adicionar la disolución sobre las nanoesferas de carbono funcionalizadas gota a gota, baño de ultrasonidos y estufa.

Para la síntesis de los catalizadores, se eligieron los porcentajes en peso de Ru de 1, 2, 5, 7 y 10% con el soporte de nanoesferas de carbono, mientras que para el resto de metales solo el 2% en peso con el soporte de nanoesferas de carbono. Para el caso del soporte de los nanotubos de pared múltiple sólo se impregnó el Ru con un valor de 2% en peso.

2.3.3. REDUCCIÓN/ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

La instalación en la que se llevó a cabo la reducción del metal fue la misma que la de la pirólisis del material crudo de nanoesferas de carbono, Figura 2.2, ya que en la cabeza del reactor existía una conexión bifurcada que conectaba por un lado el N₂ y por el otro el H₂, de tal forma, que eran independientes y era posible su utilización simultánea. Además del manorreductor de baja presión de la bombona de H₂, en la tubería de plástico existía una válvula de corte antes al controlador de flujo másico de H₂ de control manual de la marca Brooks Instrument modelo 4250.

La etapa de reducción era necesaria para la activación del metal, dado que el material hasta el momento sintetizado carecía de la suficiente actividad catalítica por encontrarse el metal que constituye la fase activa en un estado de oxidación distinto de cero. Para activarlos, era necesario llevar a cabo la reducción de la fase activa. El proceso seguido para ello dependía del perfil de reducción del precursor metálico empleado en cada caso. Estos perfiles son conocidos en la bibliografía, siendo los cuatro bastante similares. Así, por ejemplo se sabe que un método tradicional de reducción del Pt es con un tratamiento térmico con H₂ a elevadas temperaturas, por ejemplo, de 400 °C [5]. También es conocido que el tratamiento de reducción depende del soporte y del porcentaje de fase activa [6,7], así por ejemplo para el caso del Ru los perfiles de la reducción de temperatura programada con H₂ disminuían en el siguiente orden según el soporte de Ru: Ru/TiO₂ (325 °C) > Ru/MgO:Al₂O₃ (350 y 250 °C) > Ru/SiO₂ (125 °C) > Ru/Al₂O₃ (100 °C) [8,9].

La rampa de temperatura que se utilizó se muestra en la Figura 2.7, con un caudal constante de 100 mL min⁻¹ de N₂ durante todo el proceso y de 50 mL min⁻¹ de H₂ para la etapa de reducción a 350 °C a 700 mm Hg. Al acabar la etapa de reducción con H₂, el N₂

se mantenía para no oxidar el catalizador por la posible presencia de O_2 que entrara al sistema a esa temperatura y para eliminar el H_2 adsorbido por fuerzas físicas. Así es cómo se obtuvieron los catalizadores de elementos metálicos soportados sobre las nanoesferas de carbono: CNS-Ru, CNS-Pt, CNS-Fe, CNS-Ni; y el catalizador de Ru soportado sobre nanotubos de carbono (MWCNT-Ru).

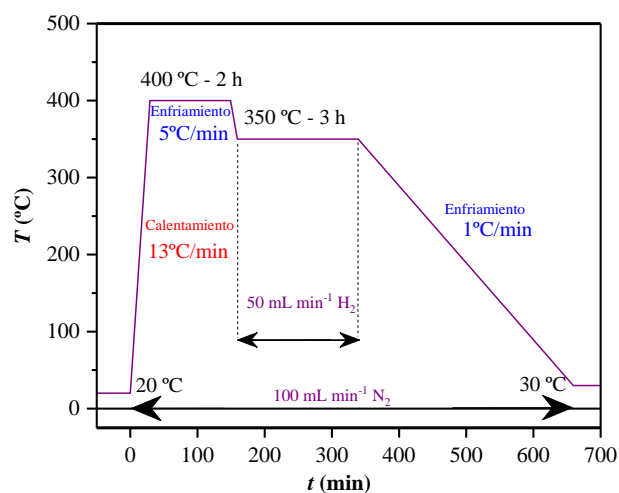


Figura 2.7. Programa de temperaturas utilizado para la activación del catalizador.

2.4. CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE Y CATALIZADOR

Las técnicas empleadas para la caracterización del soporte y catalizador se resumen en la Tabla 2.4 junto con la información que suministraron y el lugar de realización de la técnica de análisis: laboratorio de análisis del grupo de investigación, en el centro de apoyo a la investigación de la UCM (CAI), centro nacional de microscopía electrónica (CNME) o Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

Tabla 2.4. Técnicas de caracterización.

Técnica	Información	Lugar
Fisisorción de N₂	Propiedades texturales	Laboratorio IQ
Difracción de rayos X (DRX)	Cristalinidad de los compuestos	CAI - UCM
Microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión de alta resolución (HRTEM)	Morfología CNS, tamaño de partícula, distribución fase activa y composición	CNME
Termogravimetría (TG)	Pérdida de peso con la temperatura	Laboratorio IQ
Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	Grupos funcionales superficiales	Laboratorio IQ
Potencial cero	Punto isoeléctrico	Laboratorio IQ
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Concentración y estado de oxidación de la fase activa en la superficie del catalizador	CIEMAT
Microanálisis elemental	Composición química elemental (C,H,N)	CAI - UCM
Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX)	Composición química (%Ru)	CAI - UCM

2.4.1. FISISORCIÓN DE N₂: ADSORCIÓN – DESORCIÓN

Las propiedades texturales se determinaron gracias a la fisisorción de N₂ a 77 K en el equipo Micromeritics ASAP 2020. Fue posible la determinación de: el área superficial de las nanoesferas de carbono y del catalizador, el volumen total de poros, así como el de los microporos, el área de los microporos, el área superficial externa, el diámetro medio de poros y la distribución del tamaño de poros.

Para el análisis de la muestra, se pesaban aproximadamente 150 mg de la muestra seca a la que se sometía a un proceso de desgasificación durante 4 h a 350 °C para la limpieza de la superficie y de los poros de las impurezas que contuvieran. Seguidamente, la muestra se enfriaba por acción de la temperatura del nitrógeno líquido a 77 K y se sometía a una rampa de presiones controladas empezando desde valores mínimos de vacío para la obtención de la isoterma de adsorción de N₂ sobre el material a analizar. Las presiones del sistema se guardaban en el ordenador de control, así como el volumen de gas adsorbido. También la desorción era registrada, obteniendo así las isotermas de adsorción y desorción de N₂. El tiempo de medida de cada una de las muestras se situaba entre las 24 y 48 h.

Una vez recopilados los datos existen numerosos métodos de tratamientos de los datos:

- ❖ El área superficial se determinó a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) con el volumen de adsorción en la monocapa [10].
- ❖ El volumen total de poros se medía a un valor de 0,99 de presión parcial de gas adsorbido entre presión de vapor del gas.

- ❖ El volumen, área de microporos y área superficial externa se determinaron a partir del método e informe del *t-plot* [11–13].
- ❖ La distribución del tamaño de poro se calculó a partir del método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), que se presenta como un modelo geométrico-físico de la desorción basado en la ecuación de Kelvin [14–16] aplicado más a sólidos mesoporos, y/o el método basado en la teoría de densidad funcional (DFT) que es un método basado en mecánica estadística aplicado más a sólidos microporosos que permite un modelo microscópico de la adsorción y una descripción realista de las propiedades termodinámicas del fluido dentro del poro [17,18].

2.4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La identificación de las posibles fases cristalinas de las nanoesferas de carbono, así como de los metales, que actuaban de fase activa del catalizador, sobre ellas soportados se determinaron a través de la difracción de rayos X (DRX), que se basa en la ley de Bragg [19,20].

Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos del sólido por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Para que se cumpla la ley de Bragg para un grupo de planos de reflexión paralelos, estos deben cruzar los ejes de la celda unidad un número entero de veces. Las reflexiones cristalinas se identifican mediante tres números *hkl* (índices de Miller) [21]. La difracción en una dirección dada se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en esa dirección.

El análisis de esta técnica se basa en la comparación de la señal de difracción emitida por la muestra y una que tiene como referencia los componentes puros en su sistema. El equipo utilizado para llevar a cabo las mediciones fue un difractómetro de rayos X Siemens D501. El intervalo de ángulo de difracción (2θ) se situaba entre los 5 y 100°, con un paso de medida de 0,105° y 1 s por paso. El modo de escaneo era continuo y se utilizó una rendija fija antidispersión de 5,70 mm en el haz difractado y una rendija divergente fija de 0,25° en el haz incidente. El ánodo era de Cu y las diferentes longitudes de onda que se emitieron fueron: $K\alpha_1$ (1,540598 Å), $K\alpha_2$ (1,544426 Å), y $K\beta$ (1,392250 Å). La comparación con la base de datos se hizo a través del programa del Centro Internacional de datos de difracción ICDD-PDF-4+ 2019 High Score Plus 4.7 que contenía las fichas PDF de los compuestos puros. Con este mismo programa se podía extraer el valor de la anchura a mitad del pico, para que con la ecuación de Scherrer (ecuación (2.3)) se pudiera

obtener el tamaño de cristal de los metales de la fase activa, ya que es una fórmula que relaciona el tamaño de los cristalitas submicrométricos en un sólido con el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción [22,23]. Para la obtención de la altura a la mitad del pico era necesario eliminar la contribución debido a $K\alpha_2$.

$$\beta = \frac{k_c \lambda}{FWHM(S) \cos \theta} \quad (2.3)$$

En la ecuación (2.3) k_c es el factor de forma del cristal que normalmente toma valores entre 0,89 y 1, que se le dará un valor de 0,9, λ (Å) es la longitud de onda de la radiación utilizada en el ánodo (1,540598 Å), $FWHM(S)$ (rad) es la anchura a mitad de altura del pico máximo y θ (rad) es el ángulo en el que se da el pico dividido entre 2. El tiempo de análisis por muestra estaba en unos 20 min.

2.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN

La microscopía electrónica en sus variantes de barrido (*Scanning electron microscope* - SEM) y de transmisión de alta resolución (*High-resolution transmission electron microscopy* - HRTEM) se utilizaron para la determinación de la morfología de las nanoesferas, así como la determinación de sus tamaños.

La principal diferencia entre la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión es que la microscopía electrónica de barrido crea una imagen detectando electrones reflejados o desprendidos, mientras que la microscopía electrónica de transmisión utiliza electrones transmitidos (electrones que pasan a través de la muestra) para crear una imagen [24]. Como resultado, la microscopía electrónica de transmisión ofrece información valiosa sobre la estructura interna de la muestra, como la estructura cristalina, la morfología y la información del estado de tensión, mientras que la microscopía electrónica de barrido proporciona información sobre la superficie de la muestra y su composición.

El equipo utilizado para la microscopía electrónica de barrido fue un microscopio JEOL JSM 6335F, mientras que en el caso de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución fue un microscopio JEOL JEM 2100. Las especificaciones técnicas a destacar del JEOL JSM 6335F son: la resolución de la imagen de 1,5 nm para un voltaje de 15 kV y de 5,0 nm para 1 kV. Además, tiene la posibilidad de hacer un análisis elemental cualitativo por espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS o XEDS) ya que posee el módulo de Oxford Instruments, modelo: X-Max de 80 mm² con una resolución de 127 eV a 5,9 KeV. El voltaje de aceleración del JEOL JEM 2100 se encontraba entre los 80 y 200 kV y la resolución entre puntos en 0,25 nm. Este equipo tiene la posibilidad de realizar también análisis de composición por EDS y la posibilidad de mapeado químico en modo STEM (*Scanning-Transmission Electron Microscopy*).

Para llevar a cabo las medidas por la microscopía electrónica de barrido se pusieron las muestras en un desecador la noche de antes al análisis para evitar cualquier humedad entre ellas que dificultaran la medida, mientras que para las medidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución la muestra seca se debía dispersar en un tubo de ensayo llenado hasta la mitad de butanol, que se tapaba con papel de aluminio y se dejaba en el baño de ultrasonidos durante 10 min. Posteriormente, se colocaba sobre una rejilla de Cu con una película de carbón. La muestra seca para la microscopía electrónica de barrido se soportaba en cilindros de latón de 3 mm en la cual se pegaba una cinta adhesiva de doble cara de grafito. También se probó para la microscopía electrónica de barrido metalizar las muestras para mejores resultados, ya que no eran conductoras, con un equipo de pulverización Q 150R Quorum durante 3 min generando una capa de Au.

2.4.4. TERMOGRAVIMETRÍA

La termogravimetría (TG) es una técnica que se utilizó para analizar la estabilidad de una muestra si esta es sometida a una temperatura de hasta 1000 °C en una atmósfera inerte de N₂. Esta se basa en la medida de la masa de la muestra para un programa de temperaturas determinado. La variación de la masa es un reflejo de la descomposición de la muestra debido a la desaparición de grupos funcionales o cambios estructurales al ser calentados.

El equipo empleado para este análisis fue Perkin Elmer Star 6000 y el programa Pyris Manager. Para el análisis se pesaban entre 30 a 40 mg de la muestra en un crisol, que había sido previamente pesado para tarar la termobalanza del equipo.

El programa de temperatura que se utilizó en todos los casos fue partiendo de 30 °C a 1000 °C con una rampa de 10 °C por minuto con una caudal de N₂ de 50 mL min⁻¹. El tiempo de análisis por muestra estaba en las 3 h.

2.4.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para la caracterización de los grupos funcionales en la superficie de la muestra.

La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben la luz en el rango infrarrojo del espectro electromagnético y esta energía se convierte en vibración molecular. Esta absorción es específica de los enlaces entre los átomos presentes en la molécula. Utilizando un espectrómetro, esta absorción de luz infrarroja a través del material de la muestra se mide en función de la longitud de onda (típicamente como números de onda de 4000 a 400 cm⁻¹). El resultado es un espectro que proporciona una característica "huella digital molecular" con la que se puede identificar las bandas asociadas a los grupos funcionales del material [25]. En lugar de comprobar la absorción de la muestra una tras otra con longitudes de onda individuales (dispersivas), la

espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier permite registrar toda la información espectral simultáneamente.

El equipo utilizado en este caso fue el Thermo/Nicolet AVATAR 360 FTIR con su programa EZOMNIC y el Nicolet iS50 con ATR SpectraTech. El procedimiento llevado a cabo para el análisis de la muestra en el primer equipo empezaba con la pesada de 1,5 mg de muestra y 150 mg de KBr para preparar una mezcla al 1%. Seguidamente, ambas masas se mezclaban en un mortero para mezclarse bien y conseguir un polvo muy fino y homogéneo. Para hacer la pastilla se necesitaban solo 100 mg, que después de pesar se introducía en un soporte negro entre 2 pastillas de acero para prensarse. La pastilla de apenas 1 mm de espesor se introducía en el equipo de análisis para su medición. En el caso de la medición a través del segundo equipo Nicolet, la muestra se depositaba directamente sobre un soporte que se introducía al equipo sin mezclarse con ningún otro material.

2.4.6. DETERMINACIÓN DEL PUNTO ISOELÉCTRICO

Para este apartado cabe dar la definición de dos conceptos. El punto de carga cero se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual, mientras que el punto isoeléctrico se define como el valor del pH correspondiente a las cargas superficiales externas del material. La diferencia entre ambos valores da una idea de la distribución de la carga en la superficie [26,27].

El equipo utilizado para la medición del punto isoeléctrico fue Zetasizer Nano ZS de Malvern. La muestra se tamizaba entre 10 y 20 μm y se pesaban 50 mg que se añadía a 20 mL de agua. Las disoluciones que se utilizan para ajustar el pH fueron de NaOH y HCl desde 0,1 M a 0,001 M.

2.4.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

Esta técnica permite determinar los elementos presentes en la superficie de la muestra, su estado de oxidación, compuestos en los que participan e incluso cambios en la coordinación atómica.

El fundamento de la técnica se encuentra en el efecto fotoeléctrico, por el cual cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se requieren condiciones de ultra-alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo,

impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar [28]. Los rayos X que se emplean pueden penetrar unas pocas micras en una muestra sólida, pero los fotoelectrones que se emiten son aquéllos que pueden abandonar la muestra antes de perder toda su energía, por lo que provienen únicamente de las capas más externas, con lo que el análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es esencialmente superficial.

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se llevó a cabo en un equipo de Perkin Elmer Phi 5400 con una fuente de excitación con ánodo de $MgK\alpha$ de 1253,6 eV y un tamaño de haz de 1 mm de diámetro. Las condiciones típicas de operación fueron: cañón de rayos X a 15 kV y 20 mA; presión en la cámara de análisis aproximadamente 10^{-9} Torr; energía de paso de 89,5 eV para los espectros generales (0-1100 eV) y 35,75 eV para los espectros de alta resolución. Las intensidades se estimaron calculando el área bajo cada pico tras suavizar y extraer el fondo usando el método modificado de Shirley y ajustando la curva experimental a una Gaussiana-Lorentziana de proporción variable usando un algoritmo iterativo. Para considerar los efectos de carga sobre las energías de enlace medidas, se tomó como patrón de referencia la energía de enlace del pico C 1s con una energía de enlace aproximadamente de 284,8 eV.

Los espectros que se analizaron fueron: el espectro general de XPS, el espectro de alta resolución con corrección de energía por desplazamiento químico y substracción de satélites de rayos X y el espectro de alta resolución con la deconvolución de picos.

2.4.8. MICROANÁLISIS ELEMENTAL

La técnica de microanálisis elemental por combustión determina el contenido en peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. La composición elemental de estos elementos fue determinada a través de un equipo LECO CHNS-932. La masa de muestra requerida era inferior a 5 mg (1 mg puede ser suficiente en la mayoría de casos).

El procedimiento es aplicable a muestras homogéneas, sólidas, líquidas no volátiles y viscosas, que experimenten combustión a 970°C o a menor temperatura. Los productos de la combustión: CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2 , son arrastrados por un gas portador (He) hasta sensores individuales y selectivos de dichos productos por celdas de infrarrojos. Estos sensores aseguran una medición rápida y libre de interferencias al instante que se produce la combustión. Posteriormente, los gases son eliminados para medir el N_2 por termoconductividad diferencial.

2.4.9. ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas

ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra [29]. La energía de enlace que se mide por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos.

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X permitió determinar el porcentaje de Ru contenido en las muestras de catalizador, para lo cual se realizó una calibración del equipo con diferentes disoluciones del precursor de Ru que se iba a utilizar. También se analizaron los catalizadores de: Pt, Fe y Ni, con sus calibraciones previas. El equipo que se utilizó fue el del CAI - UCM, un espectrómetro Axios PANalytical de dispersión de longitud de onda de excitación hasta 4 kW. El equipo es un sistema de medida por dispersión de longitud de onda. El gas que se empleó fue He.

2.5. CARACTERIZACIÓN DE MATRICES ACUOSAS REALES

Para este trabajo además de las disoluciones de los compuestos puros en agua ultrapura se utilizaron tres matrices acuosas reales, que se especifican a continuación:

- Agua residual de un efluente hospitalario de Madrid (HospWW). La campaña de recogida fue en el periodo del 20 al 26 de abril del 2015, con un total de 21 muestras. La muestra que se utilizó en este trabajo fue del día 26 de abril del 2015.
- Agua residual de la corriente de salida de la EDAR de una industria farmacéutica (PhWWTP), con fecha de recogida del día 27 de septiembre del 2019.
- Agua superficial del río Manzanares (SW) recogida el 13 de septiembre del 2017 en el tramo entre el embalse de El Pardo y el puente de San Fernando y la EDAR de Viveros.

Antes de la recolección de las muestras, cada botella se enjuagó a fondo con agua ultrapura en el laboratorio y, luego, con la muestra de agua residual. Las muestras de aguas residuales se recolectaron en botellas nuevas de polipropileno. Después, se mantuvieron refrigeradas (± 4 °C) durante el transporte al laboratorio. Una vez recibidas, se filtraron y se almacenaron a -20 °C hasta su uso.

Estas aguas residuales se utilizaron sin ningún compuesto dopado añadido a los ya de por sí contuviera (-HospWW, -PhWWTP, -SW) y se enriquecieron con bisfenol A (BPA), ciprofloxacina (CPF) o naproxeno (NPR) de 20 mg L⁻¹ (BPA.HospWW, BPA.PhWWTP, BPA.SW; CPF.HospWW, CPF.PhWWTP, CPF.SW; y NPR.HospWW, NPR.PhWWTP, NPR.SW) para los experimentos de CWAO.

La caracterización de las mismas consistió en determinar los siguientes parámetros: pH, conductividad, demanda química de oxígeno (*DQO*), carbono total (*TC*), nitrógeno total (*TN*), aromaticidad, sólidos en suspensión, compuestos fenólicos, nitratos y nitritos.

2.5.1. CONDUCTIVIDAD Y pH

El pH se midió en un pHmetro Crison micropH 2002, mientras que la conductividad en un conductímetro Crison BASIC 30, que puede medir desde valores de $0,01 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 500 mS cm^{-1} con valores de salinidad de $5,85 \text{ mg L}^{-1}$ a $311,1 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl [30,31].

Crison ofrece tres disoluciones de pH de calibrado cuyos valores a 25°C son pH 4,01, 7,00 y 9,21, que son tampones de tipo técnico y se preparan según la norma DIN 19267. Normalmente el equipo para la calibración solo pedía los dos primeros valores. Asimismo, para la medida de la conductividad los patrones son: 147 y $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$, $12,88$ y $111,8 \text{ mS cm}^{-1}$.

2.5.2. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

La *DQO* es un parámetro que mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que hay disueltas o en suspensión en una muestra líquida.

Para la medida el procedimiento consistió en añadir $0,5 \text{ mL}$ de K_2CrO_4 $0,64 \text{ N}$, una punta de espátula de HgSO_4 y $1,5 \text{ mL}$ de $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. A continuación, se añadieron 2 mL de agua residual y se diluyó con agua ultrapura en una proporción de $1/25$ y se introdujo en el digestor 2 h a 150°C .

La muestra estaba entonces preparada para la determinación de la *DQO* en un fotómetro Macherey-Nagel modelo PF-11 NANOCOLOR, que es un fotómetro de filtros, usándose el filtro 5 con una longitud de onda de 605 nm que detecta valores de *DQO* entre 100 y $1500 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ con el método número 29 [32]. Los reactivos que se utilizaron venían en el kit de cubetas 985 029 correspondiente para este análisis y que eran suficientes para 20 ensayos.

2.5.3. CARBONO TOTAL Y NITRÓGENO TOTAL

El carbono total (*TC*) y el nitrógeno total (*TN*) se midieron en un analizador Shimadzu TOC-V_{CSH}, con un volumen de muestra variable en función de cuántos análisis a la vez se quisieran hacer [33]. El equipo puede medir hasta 25000 mg L^{-1} de *TC*. Se pueden efectuar hasta 4 análisis en este equipo: carbono total, carbono inorgánico (*IC*), carbono orgánico total (*TOC*) y nitrógeno total. Para funcionar, el equipo necesita aire de alta pureza (solo 1 mg L^{-1} máximo de impurezas) con un caudal volumétrico de 150 mL min^{-1} . En caso de medida del carbono inorgánico (*IC*) el equipo acidifica la muestra y la burbujea antes del análisis.

Previo al análisis el equipo se calibró con disoluciones de hidrogenoftalato de potasio. La medida del carbono total se analizaba introduciendo el vial de la muestra en el equipo. Este mediante una inyección automática sometía la muestra a una temperatura de combustión de 720 °C (si se emplea el módulo TN a la vez, si no la temperatura era 680 °C) en atmósfera de aire en el horno de combustión utilizando como catalizador Pt/Al₂O₃. Como resultado de esta combustión, la generación de CO₂ se determinaba en los detectores infrarrojos. El carbono inorgánico se determinaba inyectando la muestra en una cámara que contenía una disolución de ácido fosfórico al 20% en volumen, donde se originaba el CO₂ correspondiente a las sales inorgánicas (principalmente de carbonatos y bicarbonatos) que se medía en el detector infrarrojo. El TOC se determinaba por diferencia entre el TC y el IC [34].

Para la determinación del TN se empleó el módulo TNM-1 que tiene acoplado este mismo equipo, utilizando un método de quimioluminiscencia para tal objetivo. La temperatura de operación era la misma que en el caso de la medida del TC, sin embargo, el aire era empleado para la generación de ozono, ya que este módulo contaba con un generador de ozono. Con la combustión se produce NO₂, que se encuentra excitado. Cuando vuelve a su estado fundamental, se emite una radiación luminosa que es la que se medía en el detector de quimioluminiscencia y que era directamente proporcional a la concentración de nitrógeno [35].

2.5.4. AROMATICIDAD

Se medía en un equipo de espectrofotómetro de la marca Shimadzu modelo UV-2401PC, dotado de un monocromador único con una rejilla holográfica flameada de alto rendimiento en el montaje Czerny-Turner con corrección de aberraciones y que puede medir en el intervalo de 190 a 900 nm controlado por un programa de ordenador [36]. Con unas cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, el análisis se efectuaba en el intervalo de 200 a 700 nm. En ese intervalo, se determinó el valor de la absorbancia a 254 nm como dato de aromaticidad [37], ya que los compuestos aromáticos y los que tienen dobles enlaces en su molécula, absorben en la región del ultravioleta y diversos estudios indican que la absorbancia a 254 nm proporciona una buena medida del nivel de sustancias orgánicas naturales en agua, ya que las sustancias húmicas absorben a dicha longitud de onda.

2.5.5. SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN

Todas las aguas acuosas reales no purificadas contienen sólidos, que pueden clasificarse en dos grupos: disueltos y en suspensión. La cantidad de sólidos en suspensión totales (SST) en mg L⁻¹ se determinó a partir de un análisis gravimétrico conforme al procedimiento del método EPA 160.2 [38]. Según este método, el análisis se aplica a residuos no filtrables, siendo el intervalo de aplicabilidad de 4 a 20000 mg L⁻¹.

Para cuantificarlos en primer lugar se centrifugaron 25 mL de agua residual a 3600 rpm, para separar el líquido claro en la parte superior y los sólidos suspendidos en la parte inferior. Este residuo sólido de la parte inferior se depositó en una cápsula cerámica, previamente pesada, P_1 (g), que se calentó suavemente, sin llegar a ebullición, con el fin de evaporar el agua. Cuando no quedó apenas agua en la cápsula, se introdujo en una estufa a 105 °C durante no menos de 12 h. Posteriormente, se dejó enfriar en un desecador y se pesó, P_2 (g). Los sólidos en suspensión totales, se calcularon a partir de la ecuación (2.4), en la que V_{AR} es el volumen de agua residual (mL) elegida para la medida:

$$SST = \frac{(P_2 - P_1)10^6}{V_{AR}} \quad (2.4)$$

2.5.6. COMPUESTOS FENÓLICOS

El reactivo de Folin-Ciocalteu o reactivo de Folin-Denis es una mezcla de fosfomolibdato y fosfotungstato, usado para la determinación de antioxidantes fenólicos y polifenólicos. Los compuestos fenólicos reaccionan con el reactivo Folin-Ciocalteu a pH básico, dando lugar a una coloración azul susceptible de una determinación espectrofotométrica a 700 nm. El procedimiento que se utilizó fue el propuesto por Métodos Estándares [39]. Se utilizó fenol como patrón para hacer la curva de calibrado.

2.5.7. AMONIO Y NITRATOS

La presencia de amonio y nitratos puede ser perjudicial para el medio ambiente, por eso en la caracterización de las matrices reales se procedió a su medida. Para ello se utilizaron dos electrodos de ión selectivo de la marca Crison: el modelo LZW9663C.97.002 para el amonio y el LZW9662.97.0002 para el nitrato.

Para cada uno de los electrodos se utilizaron diferentes disoluciones de fuerza iónica y patrones: para el electrodo de ión de amonio fueron $MgSO_4$ y NH_4Cl , mientras que para el electrodo de ión nitrato fueron $(NH_4)_2SO_4$ y KNO_3 , respectivamente. El electrodo de referencia en ambos casos era Ag/AgCl y el electrolito intermedio $LiCH_3COO$ 0,1 M [40,41].

2.6. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA EN DISCONTINUO

2.6.1. INSTALACIÓN

En la Figura 2.8 se encuentra el diagrama de tuberías e instrumentación (*Piping and Instrumentation Diagram - P&ID*) de la instalación de CWAO que se utilizó para llevar a

cabo los experimentos en discontinuo. Como se puede observar la instalación consta de dos líneas: la línea auxiliar con agua de refrigeración y la línea de proceso de introducción de los gases. La línea auxiliar consta de una válvula de paso al inicio para controlar su entrada al sistema accediendo al interior del reactor a través de un serpentín. Los materiales empleados para la construcción fueron Hastelloy C y acero inoxidable 316.

La línea principal de proceso conecta los cilindros a presión de N_2 y de aire a través de una válvula de 3 vías para alternar su uso en función del momento de la reacción. Seguidamente una válvula de paso da acceso del gas seleccionado al sistema, que mediante una válvula de aguja se controla su entrada al reactor. El reactor (designado en este diagrama como R-101) es un mini-reactor de mezcla completa de Parker Autoclave Engineers de 100 mL de capacidad construido de Hastelloy C-276, aunque parte de sus líneas originales se encuentran modificadas. Su diámetro interno es 35 mm y su altura de 143 mm. Según las especificaciones del reactor puede trabajar a una presión máxima de 200 bar y 315 °C, siendo la máxima recomendada 172 bar y 175 °C [42]. El cierre del reactor es mediante rosca. La agitación del fluido dentro del reactor se realiza mediante un agitador de palas situado en línea con el reactor de MagneDrive III MAG3050 con un motor de 1/8 hp, con un sensor de velocidad. El agitador llegaba a 12,1 cm respecto del borde superior del reactor.

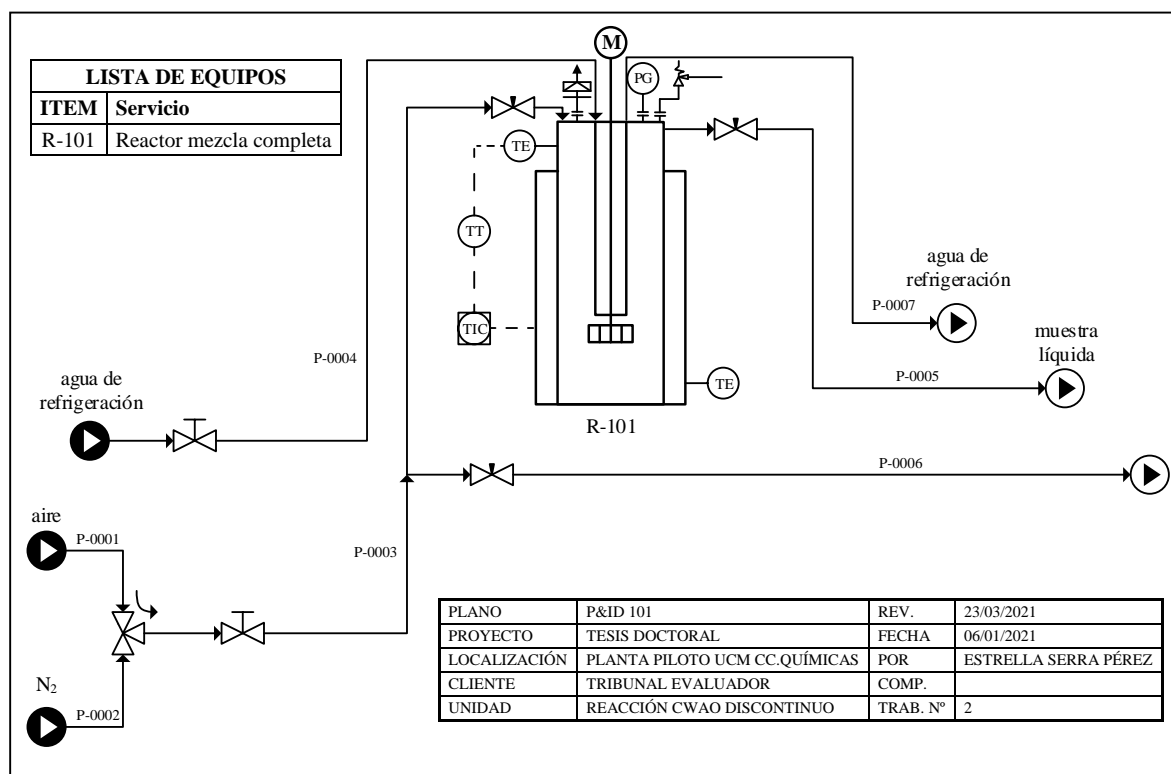


Figura 2.8. P&ID de la instalación CWAO en discontinuo.

Alrededor del reactor una camisa fácilmente extraíble es la encargada de calentar el reactor a la temperatura deseada de trabajo. Está dotada de un termopar de proceso de

tipo K. La lectura y el control de temperatura se hace mediante un elemento externo que tiene acoplados controladores TOHO: dos del modelo TTM-005, uno para la camisa del reactor y otro para la velocidad de agitación del motor; y uno del modelo TTM-004 para la temperatura del reactor. El control de la temperatura se basa en la medición de la temperatura en el interior del reactor y su comparación con el valor del punto de consigna. Si estos valores difieren, la señal de salida de la temperatura del reactor se transmite a un relé que regula la potencia suministrada a la camisa proporcionalmente a la señal de control.

Un manómetro McDaniel en la parte superior del reactor indica el valor de la presión en el interior del reactor, con una lectura máxima de 200 bar. Además, el reactor consta de un disco de ruptura de seguridad para liberar la presión en caso de accidente tarado en un valor de 11000 psi de Autoclave Engineers modelo SS2600-3/16FHC y de una válvula de seguridad de alivio de presión de HAM-LET en el intervalo de 24 a 51,5 bar. El reactor se sujeta a la mesa mediante un soporte de mesa con patas en forma de H.

La toma de muestra se lleva a cabo mediante una conducción que llega hasta una profundidad del reactor de 9,8 cm, es decir, a un 68,5% de la profundidad del reactor y se regula a través de una válvula de aguja.

La liberación de presión dentro del reactor se realiza mediante una válvula también de aguja a través de una conducción conectada por medio de una T a la conducción de entrada de gas. De tal manera, que si se quiere liberar la presión del reactor es necesario tener la válvula de aguja abierta de la conducción P-0003 y de la P-0006.

2.6.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El experimento comenzaba comprobando que todas las válvulas del sistema estuvieran cerradas y todo apagado para iniciar la reacción. El catalizador a emplear se tamizaba entre 250 y 355 μm en tamices normalizados de CISA. El reactor se cargaba con 100 mL de la disolución a tratar por la reacción de WAO o CWAO, y la masa de catalizador deseada se introducía en el reactor, en el caso en el que la reacción fuera CWAO. Con esta carga se medía el pH que tenía la disolución previa a la reacción, para que al finalizar y volver a medir se pudiera hacer un seguimiento del cambio de valor de pH.

Una vez roscado el reactor a su instalación, se acoplaba la camisa al reactor, su termopar y se encendían los controladores de la temperatura de la camisa y reactor y la agitación. A continuación, se hacía pasar una corriente de N_2 al interior del reactor tres veces y se vaciaba la presión en el interior hasta 0 bar manométricos para asegurar que el proceso de calentamiento se producía en una atmósfera inerte y sin presión. Una vez el interior del reactor alcanzaba la temperatura de trabajo se introducía el aire en el interior del reactor hasta alcanzar la presión de trabajo y era en este momento cuando se tomaba la primera muestra de tiempo cero.

Durante un periodo de 180 min se tomaban muestras a intervalos siempre iguales: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 min. Para el caso de la toma de muestras en reacciones con catalizador el agitador se paraba unos segundos antes de la toma de muestra para evitar que el catalizador fuera arrastrado hacia esta conducción y taponara el sistema, y se encendía de nuevo en cuanto se cerraba la válvula de aguja de salida de la muestra. El ajuste de temperatura y presión se debía hacer después de cada toma de muestra, mediante las válvulas de paso y aguja de la conducción del gas y con la válvula de paso del agua de refrigeración.

Finalmente, una vez que terminaba la reacción, se apagaban todos los controladores de temperatura y agitación, se abría la válvula de liberación de presión del reactor y la válvula de la línea de refrigeración, se quitaba la camisa del reactor y se dejaba que el reactor se enfriara. A continuación, se filtraba (en el caso de la CWAO) el líquido sobrante que había en el fondo del reactor o simplemente se recuperaba (WAO) para almacenar y analizar posteriormente. Se medía el pH de la disolución final. El catalizador se recogía mediante papel de filtro y se lavaba con agua ultrapura, que se secaba posteriormente a 110 °C en una estufa.

En el caso de que la alimentación no fuera una matriz de agua ultrapura, el procedimiento para llevar a cabo la reacción consistía en filtrar primero la matriz acuosa real con papel de filtro y un embudo para eliminar los posibles sólidos que pudiera contener de su recogida. Los experimentos se realizaron tres veces cada uno obteniendo un error experimental del 3%.

Las muestras líquidas se analizaron por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) para la cuantificación de la concentración del compuesto, y se determinó el carbono total y nitrógeno total, el pH, el porcentaje de lixiviado en las muestras, así como la demanda química de oxígeno para el caso de algunas matrices reales, ecotoxicidad con la bacteria *Vibrio Fischeri*, los productos de reacción y la aromaticidad. Antes del análisis de las muestras, estas se filtraron con filtros de tipo politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,45 µm y 0,2 µm de CHMLab Group y se centrifugaron durante 10 min a 4500 rpm, para eliminar cualquier tipo de partícula de catalizador que pudieran contener. Las muestras de catalizadores utilizados se caracterizaron por: fisisorción de N₂, termogravimetría, microanálisis elemental, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía electrónica de rayos X.

Los experimentos se dividieron para la instalación en discontinuo en seis grandes grupos:

- Optimización de las variables: temperatura, presión, masa de catalizador, concentración inicial de compuesto, y pH inicial de la disolución para el caso de la disolución del compuesto en estudio (BPA, CPF o NPR) en agua ultrapura

cuando se utilizó el catalizador de Ru (CNS-Ru). El intervalo de valores seleccionado de cada variable para cada uno de los compuestos dependió del tiempo de degradación del compuesto en cuestión y, para ello, se hicieron un conjunto de experimentos iniciales de tanteo.

- Estudio, en las condiciones óptimas determinadas previamente, de la posibilidad de reuso del catalizador CNS-Ru para todos los compuestos en agua ultrapura. Para las reacciones de reutilización eran necesarias un conjunto de reacciones, para tener sólido suficiente de catalizador sometido a las mismas condiciones de utilización. El número de reacciones dependía de los ciclos de reutilización, según la Figura 2.9. De tal forma que si se querían realizar 3 reusos la primera reacción se debía repetir hasta 4 veces y si se querían realizar 2 reusos se debía repetir 3 veces.
- Experimentación con otros catalizadores (CNS-Pt, CNS-Fe, CNS-Ni y MWCNT-Ru) a las condiciones óptimas establecidas para el catalizador de Ru para la comparación de degradación para cada compuesto en agua ultrapura (BPA, CPF y NPR).
- Ensayos con las matrices acuosas reales dopadas de cada componente para el caso del catalizador CNS-Ru.
- Estudio del agua residual hospitalaria con los 3 compuestos para el catalizador de Pt.
- Experimentación de las 3 matrices acuosas reales con NPR para el catalizador CNS-Fe y CNS-Ni.
- Estudio de reutilización de los catalizadores de CNS-Pt para el caso de BPA y NPR en agua ultrapura y del caso de CNS-Fe y CNS-Ni para el caso de NPR en agua ultrapura.



Figura 2.9. Repeticiones de cada reacción para llevar a cabo las reacciones de reutilización.

2.7. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA EN CONTINUO

2.7.1. INSTALACIÓN

2.7.1.1. Marcas, modelos y materiales

La instalación para las reacciones de CWAO consiste en un reactor ICP Microactivity Pro de PID Eng&Tech con algunas líneas modificadas. Esta instalación puede operar entre la temperatura ambiente y 700 °C y entre la presión atmosférica y los 100 bar (condiciones dadas en el reactor), con una potencia máxima de consumo de 2000 W. El equipo consta de tres partes: una unidad integrada (dimensiones de 68 x 49 x 45 cm), cuyo interior alberga la caja caliente y el sistema de reacción, así como todos los elementos de control y válvulas del sistema; una bomba para alimentar líquidos al reactor; y un ordenador con un sistema de control remoto que implica comunicaciones vía Ethernet [43]. El programa de ordenador utilizado es ADKIR.

La bomba es de desplazamiento positivo, fabricada por GILSON modelo 307, con caudales que oscilan entre los 0,01 y 5 mL min⁻¹ y presiones de hasta 400 bar. Esta bomba consta en la conducción de toma de líquido de un filtro de 10 µm de tamaño de poro y una jeringa para poder purgar el aire de la línea antes que llegue al cabezal de la bomba [44].

Las tuberías, válvulas y otros dispositivos están contruidos de acero inoxidable 316 con bajo volumen muerto, así como el reactor. El corazón del proceso es el reactor, que es de Parker Autoclave Engineers modelo CNLX99012, cuyas especificaciones principales son: 304,8 mm de longitud, 9,12 mm de diámetro interno, 19,39 mL de volumen interno y extremos cónicos y roscados [45]. El interior del reactor está equipado con una placa porosa modelo 10FR4HC fabricada por Vici Valco, en Hastelloy C-276 con un tamaño de poro de 2 µm. Esta placa descansa sobre una tubería de acero inoxidable 316 que se inserta a través del extremo inferior del reactor, lo que permite: reducción al mínimo del volumen muerto en la salida y sustitución de la placa siempre que se requiera, sin necesidad de sustituir la boquilla del reactor. El termopar, tipo K (encapsulado en una vaina de Inconel de 1,5 mm de diámetro y 600 mm de longitud), se inserta a través el extremo superior del reactor y está en contacto con el lecho del catalizador sin termopozo, que permite leer temperaturas de reacción con tiempos de respuesta en milisegundos. Su intervalo de temperaturas de trabajo va de -200 a 1250 °C.

El reactor está alojado en un horno construido sin aislamiento, compuesto por un chasis de acero inoxidable 304, de 23 cm de longitud, con el interior albergando la resistencia de 800 W de potencia junto con un material refractario, temperatura máxima de funcionamiento de 800 °C, con baja inercia térmica y sistema de apertura automática con sistema de alerta de temperatura.

Todo el sistema está contenido en una caja caliente (o *hot box*) de acero inoxidable 304, cuyo interior sostiene un calentador eléctrico de convección. Su temperatura máxima de funcionamiento recomendada es de 190°C. En esta caja caliente y antes de la entrada y después de la salida del reactor hay un filtro en cada posición de 1 µm de Flolok con referencia 3100-5 de acero inoxidable 316.

Los controladores del sistema son TOHO modelo TTM-005 para comunicaciones digitales RS-485. La válvula de 6 vías es de Valco, tiene 2 posiciones, una temperatura máxima de funcionamiento de 230 °C, y es de acero inoxidable 316.

Un separador líquido - gas de bajo volumen muerto consta de un tanque de acero inoxidable 316 de 5 mL de capacidad aproximadamente, ya que se ha perforado una pieza maciza de este acero con 65 mm de profundidad y 8,5 mm de anchura, así como otros mecanizados correspondientes a la entrada y salida del sistema. Este separador actúa como condensador mediante una celda Peltier, que consta de dos paneles cerámicos enfrentados entre los cuales hay cientos de parejas termoeléctricas.

Para el cerrado automático de la puerta de la caja caliente y de la camisa la unidad integrada necesita un suministro de aire de 5 bar.

2.7.1.2. Descripción del funcionamiento de la instalación

La instalación para las reacciones de CWAO en continuo se muestra en la Figura 2.10 a través del diagrama de flujo (*Process flow diagram* - PFD). En él se puede observar qué equipos están dentro de la caja caliente y cuáles fuera de ella.

La instalación consta de un reactor tubular de lecho fijo, con el lecho de catalizador colocado en su interior sobre una placa porosa. El flujo dentro del reactor es en sentido descendente, por lo que la mezcla de reactivos se alimenta a través de la parte superior del reactor y los productos de reacción se obtienen por la parte inferior.

Después de pasar a través de una válvula de paso manual, las corrientes de gas reactivo se alimentan al reactor mediante un sistema de controladores de flujo másico que proporcionan un flujo de gases conocido y controlado. Para evitar que los productos fluyan en sentido contrario al establecido, después de los controladores hay unas válvulas de retención antirretorno provistas de juntas de elastómero Kalretz.

Los líquidos se dosifican mediante la bomba y se introducen al sistema a través de una válvula de retención de volumen muerto bajo. Los flujos de líquido y gas se introducen en el sistema de caja caliente que incluye un calentador eléctrico de convección forzada que permite mantener la temperatura de la ruta del proceso a 160 e incluso 180 °C, para evitar posibles condensaciones en el sistema. La conducción de líquidos se encuentra en una zona en espiral bajo el flujo forzado del calentador, a temperaturas de alrededor de 15 a 20 °C por encima del resto de la caja caliente, al igual que la conducción para los gases que también se encuentra en espiral bajo el flujo directo del calentador, a temperaturas de

10 a 15 °C por encima del resto del sistema. Después de pasar cada una de las corrientes por este calentamiento por separado, las corrientes se unen y fluyen a una válvula de 6 vías. Esta válvula se opera por control neumático remoto a través del ordenador y permite seleccionar entre dos posibles alternativas para el recorrido del flujo: hacia el reactor o desvío hacia la salida del sistema.

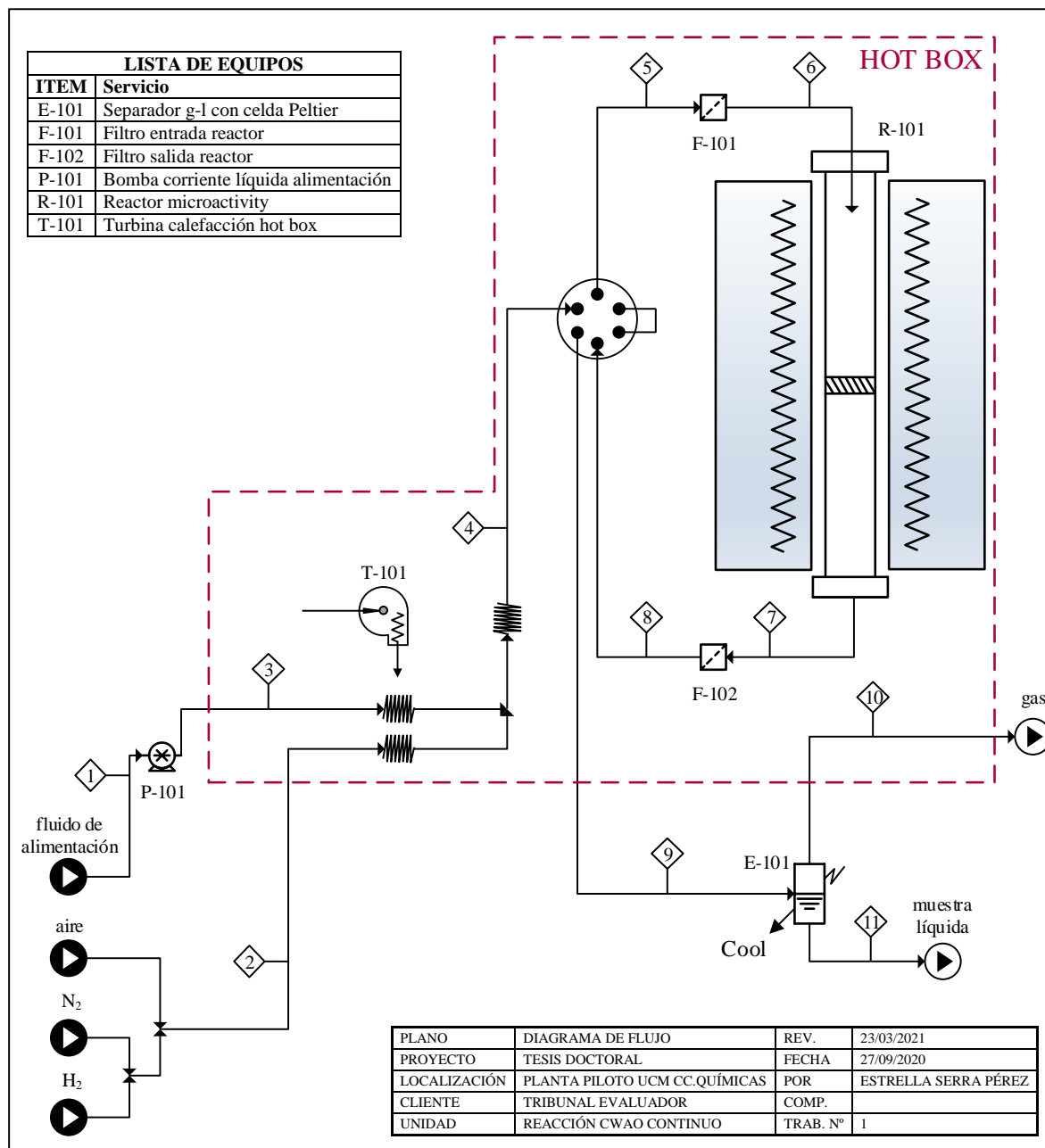


Figura 2.10. PFD de la planta ICP Microactivity-Pro.

Cuando el flujo de reactivos se dirige hacia el reactor, pasa a través de filtros sinterizados de 1 µm, tanto en la entrada como en la salida del reactor, protegiendo así la disposición de las válvulas posteriores al separador de fases de posibles partículas de catalizador finamente separadas.

A la salida del reactor, y después de pasar por la válvula de 6 vías, los productos de reacción salen de la caja caliente al separador líquido-gas, que está equipado con un sensor de nivel capacitivo de alta resolución. Este sistema permite la condensación de líquidos a baja temperatura. Los líquidos se acumulan dentro del separador hasta el nivel que se establezca y la eliminación del volumen excedente se realiza automáticamente, proporcionando muestras de líquidos de reacción en periodos de tiempo extremadamente cortos. En la parte superior del separador se encuentra la salida de gases, que se reintroduce en la caja caliente y se dirige al sistema de control de presión, consistente en una válvula reguladora micrométrica servoposicionada que registra la misma temperatura que la caja caliente y que proporciona un flujo continuo y constante de gases en la salida. Una vez que se ha realizado el control de presión, el flujo de gases de reacción se dirige fuera de la caja caliente.

Esta instalación está equipada con un sistema de control local y control remoto basado en comunicaciones vía Ethernet mediante la aplicación ADKIR, con el que se ejecutó cada sesión del proceso: arranque, calentamiento y presurización, reacción y despresurización, enfriamiento y parado. El sistema de seguridad del equipo está integrado dentro de un microprocesador que está separado del ordenador. En consecuencia, las señales de alarma de los diversos lazos de control se centralizan en el microprocesador, que funciona según lo programado para hacerlo con respecto a las diferentes situaciones de alarma del sistema. Estas acciones se desencadenan de forma autónoma e inmediata e independientemente de las comunicaciones con el ordenador, manteniendo así la seguridad del sistema, ya que no solo sigue funcionando en caso de avería en el sistema informático, sino que, además, su sistema de seguridad permanece operativo.

La instalación utiliza controladores del tipo proporcional, integral y derivativo para los siguientes lazos de control:

- Control de la temperatura de reacción. La señal del termopar ubicado en el lecho del catalizador es evaluada por el controlador, cuya señal de salida se transmite a un relé de estado sólido de conmutación cero que regula la potencia suministrada al horno proporcionalmente a la señal de control. La potencia que recibe el horno corresponde a una señal proporcional a la señal de control.
- Control de la temperatura de la caja caliente. La señal del termopar ubicado dentro de la caja caliente es evaluada por el controlador, cuya señal de salida se envía a un relé que regula proporcionalmente la potencia suministrada al calentador de la caja.
- Control de presión. La señal del transmisor de presión instalado aguas arriba del reactor es evaluada por el controlador, por lo que su señal de salida determina la posición de la válvula de control de presión.
- Control de nivel. La señal del sensor de nivel capacitivo instalado en el separador líquido - gas es evaluada por el controlador, por lo que su señal de

salida determina la posición de la válvula de control de nivel ubicada en la base del separador.

2.7.2. PROCEDIMIENTO

El procedimiento de las reacciones de CWAO en continuo comenzaba por el llenado del reactor continuo. Para ello, se abría la puerta de forma hidráulica con el botón negro en su panel lateral, se desconectaba el termopar primero y luego se desenroscaban las tuercas que unían el reactor por arriba y por abajo al resto de la instalación de la unidad integrada. El catalizador como en el caso del reactor discontinuo se molía y tamizaba, pero esta vez en el intervalo entre 710 y 1000 μm en tamices normalizados de CISA. El llenado consistía en poner sobre la placa porosa lana de vidrio, de tal forma que estuviera cubierta por completo la placa; y bolas de vidrio de 2 mm de diámetro hasta una altura de 2 cm sobre la lana de vidrio, ajustando que estuvieran de forma compacta dentro del reactor, dejando el mínimo espacio de separación entre las bolas de vidrio. Finalmente, se adicionaba el catalizador, que nunca debía tener un tamaño de partícula menor a 2 μm , Figura 2.11. La altura del termopar se ajustó de tal manera que tocara dentro del reactor la parte superior de las bolas de vidrio del interior y, por lo tanto, también el catalizador para que diera una lectura real de la temperatura a la que se producía la reacción, es decir, se ajustó a una altura de 143 mm respecto al borde superior del reactor, ya que desde ese extremo a la placa hay 164 mm.

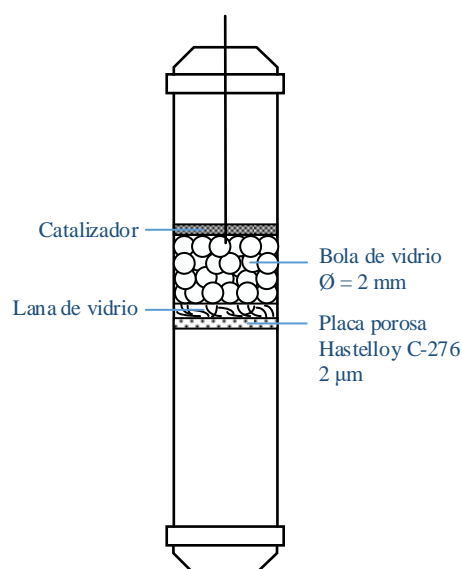


Figura 2.11. Configuración de la carga del reactor del ICP Microactivity-Pro.

Paralelamente, el recipiente de alimentación del líquido se debía cargar y purgar la línea de aspiración de la bomba a través de la jeringa y cabezal y se cogía una muestra para medir su pH antes de empezar la reacción.

Una vez el reactor estaba cargado se roscaba a su instalación y se arrancaba el funcionamiento del equipo mediante una interfaz, como la de la Figura 2.12: primero, con una sesión de arranque de 1 min; después, con un test de fugas durante 25 min alcanzando una presión de 50 bar; a continuación, con la sesión de calentamiento y presurización, de duración variable en función de la temperatura de reacción a alcanzar; para dar entrada a la sesión de reacción; y finalizar con la sesión de enfriamiento y despresurización de duración 15 min. La sesión de reacción fue de duración variable según cada una de las reacciones hasta que se alcanzaba el régimen estacionario. La reacción comenzaba cuando la bomba inyectaba el líquido de alimentación, es decir, que cuando se iniciaba la sesión de reacción es cuando empezaba el tiempo cero de reacción. La muestra líquida se tomaba cada 30 min al inicio, después cada hora hasta las 12 h y, finalmente, cada 6 h hasta un tiempo total 24 h para analizar cuándo se alcanzaba el régimen estacionario. Del tiempo final se cogía una muestra para analizar el pH final de la disolución reaccionada. El caudal de gas de aire se mantuvo constante para todos los experimentos con un valor de 200 mL min^{-1} y una presión de aire 20 bar.

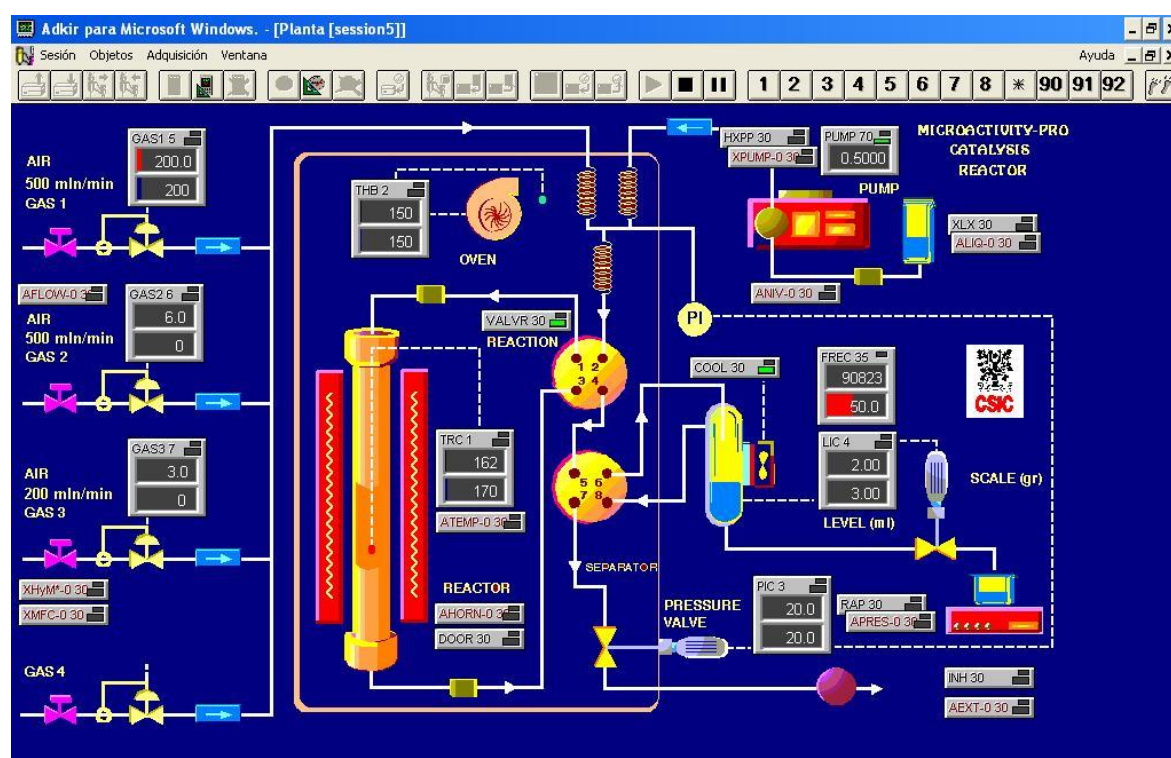


Figura 2.12. Interfaz del programa ADKIR para la creación y gestión de sesiones.

Las muestras líquidas se analizaron por HPLC para la cuantificación de la concentración del compuesto, y se determinó el carbono total y nitrógeno total, el pH y el lixiviado en las muestras. Antes del análisis de las muestras se filtraron con filtros de tipo politetrafluoroetileno (PTFE) de $0,45 \mu\text{m}$ y se centrifugaron durante 10 min a 4500 rpm, para eliminar cualquier tipo de partícula de catalizador que pudieran contener. Las muestras de catalizadores utilizados se caracterizaron por fisorción de N_2 , termogravimetría,

microanálisis elemental, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

La disolución de bisfenol A (BPA) en agua ultrapura, junto con el agua residual procedente de la EDAR farmacéutica se sometieron a reacciones de CWAO en régimen continuo empleando como catalizador CNS-Ru(2%). Las variables que se estudiaron para el caso del BPA en agua ultrapura fueron: la masa de catalizador, el caudal de alimentación de líquido y la temperatura de reacción, cuyos valores se detallan en la Tabla 2.5. Con estas tres variables optimizadas se estudió la degradación de la disolución de BPA en la matriz real.

Las reacciones de regeneración se llevaron a cabo en la planta *in-situ* sin la extracción del catalizador mediante: primero, el bombeo de un caudal de agua ultrapura de 1 mL min^{-1} durante 1 h a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ para limpiar el catalizador de la disolución de BPA; segundo, el secado del sólido con un caudal de aire de 200 mL min^{-1} durante 1 h a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, y, por último, se realizó el procedimiento de activación comentado previamente.

Tabla 2.5. Intervalo de condiciones de operación del reactor continuo ICP Microactivity-Pro.

Variable	Intervalo
Masa de catalizador (mg)	$0,20 \leq W \leq 0,30$
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$130 \leq T \leq 170$
Caudal de alimentación líquido (mL min^{-1})	$0,3 \leq Q_l \leq 0,7$

2.8. ANÁLISIS DE MUESTRAS

Las técnicas utilizadas y/o parámetros medidos para las muestras líquidas de los experimentos de CWAO se muestran en la Tabla 2.6. Algunas de ellas ya han sido previamente explicadas y se procede a la explicación de las demás: la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (en este caso se usa en otro tipo de muestra), la espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), ecotoxicidad, la cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a la espectrometría de masas (LC-MS), la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS/MS), la resonancia paramagnética electrónica (RPE) y la aromaticidad.

Tabla 2.6. Técnicas de análisis de muestras.

Técnica/Información	Lugar
HPLC / Concentración compuesto	Laboratorio IQ
TC y TN / Carbono y nitrógeno total	Laboratorio IQ
pH	Laboratorio IQ
Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX)/ Lixiviado del metal	CAI - UCM
ICP-OES / Lixiviado del metal	IRCELYon
ICP-MS / Lixiviado del metal	CAI - UCM
DQO	Laboratorio IQ
Ecotoxicidad	Laboratorio IQ
LC-MS / productos de reacción	CAI - UCM
GC-MS/MS / productos de reacción	CAI - URJC
RSE / radicales hidroxilo	CAI - UCM
Aromaticidad	Laboratorio IQ

2.8.1. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA

La técnica de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica. Esta técnica se utilizó para determinar la disminución de la concentración del compuesto en estudio.

La técnica se basa en que el compuesto de estudio pasa por una columna cromatográfica a través de la fase estacionaria por la acción de una fase móvil, que es un líquido que fluye a través de ella. La separación cromatográfica en HPLC es el resultado de las interacciones específicas entre las moléculas de la muestra en ambas fases, móvil y estacionaria [46]. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil. El tiempo que tarda un compuesto en ser eluido de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad identificativa característica de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria [47].

El equipo que se utilizó para la medida fue un cromatógrafo de Varian ProStar 335 con detector fotodiodo array con los módulos: 230 para la inyección de la fase móvil, el 410 para la inyección de la muestra y el 310 de la lámpara.

En los tres compuestos a analizar, la columna era una columna cromatográfica de Perkin Elmer C18 con dimensiones de 220 cm de longitud, 4,6 mm de diámetro interno y una fase estacionaria de sílice con un tamaño de partícula de 5 μm . La lámpara que se empleó como detector con un monocromador de ultravioleta-visible (UV-Vis) trabajaba en el intervalo de UV-Vis desde 190 a 700 nm.

La fase móvil que se utilizó siempre fue una mezcla de acetonitrilo (ACN) y agua acidificada (con un 0,1% de H_3PO_4). El volumen de inyección fue de 20 μL . La proporción de las fases móviles así como las longitudes de onda empleadas en función del compuesto se detallan en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Condiciones de los métodos de análisis para HPLC.

Compuesto	%ACN	%H ₂ O (H ₃ PO ₄)	Q _i (mL min ⁻¹)	λ (nm)	t análisis (min)
BPA	30	70	0,35	275	5
CPF	25	75	0,50	278	6
NPR	25	75	0,40	240	6

2.8.2. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) permitió determinar el porcentaje de Ru lixiviado del catalizador contenido en las muestras finales de reacciones en fase líquida. El equipo que se utilizó fue el del CAI - UCM, detallado previamente en la caracterización del catalizador, aunque esta vez las muestras fueron líquidas.

2.8.3. ESPECTROFOTÓMETRO DE EMISIÓN ÓPTICO CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO

El plasma de acoplamiento inductivo es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico constituye el equipo de ICP-OES. En esta técnica, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por Ar a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático [48].

Las muestras se llevaron en estado líquido del final de la reacción CWAO y se analizaron en un espectrómetro atómico de la marca HORIBA Jobin Yvon modelo ACTIVA S, que puede medir en el intervalo de 160 a 800 nm [49]. Las longitudes de onda que se midieron para la determinación del Ru fueron 240,27; 245,55; 267,88; y 273,4 nm.

2.8.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del Ar a concentraciones muy bajas (ng L⁻¹ o ppt). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas). La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas Ar. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo del gas a la acción

de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra [50].

Para la determinación del lixiviado de Ru, Pt, Fe y Ni se utilizó el equipo del CAI - UCM, un espectrómetro de masas con fuente de ionización de BRUKER Aurora Elite que tiene una frecuencia de 1,5GHz por ppm [51].

2.8.5. ECOTOXICIDAD

La ecotoxicología es el estudio del efecto de compuestos químicos tóxicos sobre los seres vivos. El cambio en la toxicidad causado por el tratamiento CWAO de las disoluciones de BPA, CPF y NPR se evaluó mediante una prueba de ecotoxicidad acuática estandarizada internacionalmente por la DIN EN ISO 11348-3: 2009-05 en un analizador Microtox modelo 500 de Modern Water [52].

El sistema de prueba Microtox utiliza una cepa de bacterias luminiscentes naturales llamadas *Vibrio fischeri* para proporcionar la detección de toxicidad aguda. Las bacterias emiten luz como parte natural de su metabolismo. La exposición a una sustancia tóxica provoca la interrupción del proceso respiratorio de las bacterias, lo que reduce la producción de luz. El fotómetro Microtox mide los niveles de luz antes y después de la adición de la muestra, y la reducción de la salida de luz es una medida de la toxicidad de la muestra, es decir, la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria después de haber sido mezclada con la muestra, y se compara con una solución de control sin muestra (blanco) [53].

El medio de incubación es el BioFix Lumi para bacterias luminiscentes que se encuentran liofilizadas (número de referencia 945 608) y las cubetas de vidrio tienen dimensiones de 50 x 12 mm. Los viales con las bacterias luminiscentes BioFix Lumi liofilizadas deben mantenerse a una temperatura de -15 a -21 °C; de esta manera podrán usarse hasta la fecha de vencimiento que consta en el envase. La solución reconstituyente BioFix Lumi no necesita estar congelada, sino que puede guardarse a una temperatura de 2 a 8 °C hasta la fecha de vencimiento [52].

El primer paso para el análisis era la reactivación de las bacterias que se sacaron del congelador añadiendo lo más rápidamente posible 1 mL de la solución reconstituyente BioFix Lumi refrigerada (2-8 °C) a las bacterias luminiscentes BioFix Lumi congeladas y se agitó varias veces hasta que se diluyeron por completo. A continuación, las bacterias luminiscentes reactivadas se trasvasaron a la cubeta de vidrio y, antes de trabajar con ellas, se guardaron durante 5 min a una temperatura entre 2 y 8 °C para su estabilización.

Se midió la bioluminiscencia después de 5 y 15 min de exposición a la solución de prueba; las pruebas se realizaron a 15 °C, ajustando la presión osmótica cerca del 2% NaCl y el pH de las muestras entre 6 y 8. La toxicidad de cada muestra se determinó como el porcentaje de inhibición de la luminiscencia respecto a un blanco no contaminado (agua ultra pura). Los resultados se dan en unidades de toxicidad (UT).

2.8.6. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas es una potente técnica instrumental de análisis, de alta sensibilidad, basada en la ionización de las moléculas y en la separación y registro de los iones producidos según su relación masa/carga (m/z) en un sistema a vacío. Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es ampliada, procesada y registrada en un ordenador, dando lugar al correspondiente espectro de masas que no es más que una representación gráfica de la abundancia de los iones detectados en función de su relación m/z [54].

La determinación de los productos que existen al final de la reacción y sus posibles caminos de degradación para obtenerlos se logró mediante el uso de un aparato LC/MS-8030 Shimadzu con una fuente de ionización por electropulverización (ESI – técnica de electrospray) que funciona en modo positivo o negativo en el CAI - UCM, llevando una muestra final de reacción de ciprofloxacina y naproxeno en agua ultrapura catalizada por CNS-Ru. La fase móvil empleada fue acetonitrilo (ACN) y agua en un gradiente binario a partir del 35% de ACN y un caudal constante de 0,5 mL min⁻¹, el voltaje de interfaz fue de 4,5 kV, la corriente de interfaz se estableció en 0,6 µA y la tensión del detector en 2,10 kV. Cada medición duró 40 minutos comenzando desde el 35 al 67% de ACN en 10 min; luego cambió de 67 a 95% de ACN en 10 min, manteniéndose constante durante 10 min; seguidamente disminuyó a 35% de ACN en 5 min y finalmente se mantuvo constante durante 5 min hasta el final del análisis. Los cromatogramas de masas se obtuvieron tanto en el modo SCAN utilizando barridos completos ($m/z = 50-1000$) para la adquisición de espectros de masas, como en el modo de monitorización de iones seleccionados (SIM), ambos en positivo. Complementariamente, se realizaron los cromatogramas de ión total (TIC) en modo SCAN positivo para la interpretación de las áreas a los diferentes tiempos.

2.8.7. CROMATOGRAFÍA DE GASES ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El fundamento es parecido al anterior, siendo la cromatografía en estado gas. El análisis se hizo en el CAI - URJC en el equipo Bruker EVOQ GC-TQ MS sistema triple cuadrupolo con una energía de ionización de 70 eV y una corriente de 40 µA, que cuenta con una base de datos de NIST, Wiley, y Maurer, Pflieger, Weber para comparar los resultados del análisis en cuestión. Se analizó la muestra de 30 y 90 min de la reacción CWAO de BPA en agua ultrapura catalizada por CNS-Ru.

2.8.8. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) o resonancia de espín electrónico (ESR) se llevó a cabo en el equipo del CAI – UCM modelo Bruker EMX 1012 con banda X (frecuencia de 9,5 GHz) [55]. Esta técnica analítica y de investigación se basa en detectar la absorción de radiación de microondas que se puede producir en sustancias y materiales con ciertas propiedades magnéticas cuando éstos se sitúan en un intenso campo magnético externo. Los resultados permiten obtener información interesante sobre la estructura atómica y electrónica de los componentes magnéticos presentes en los compuestos examinados. Es una técnica análoga a la resonancia magnética nuclear, pero no se basa en el carácter magnético de los núcleos atómicos sino en el de los electrones con spin (momento angular intrínseco) no apareado o compensado. La frecuencia de adquisición del equipo fue de 9,464 GHz, la potencia de 1 mW y la modulación de frecuencia 10,25 G.

Las muestras se midieron con el captador de radicales N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina (DMPO) con un tiempo de vida media baja, de unos 20 min. Por eso, las medidas debían ser rápidas. Las medidas se tuvieron que hacer a una concentración de 100 mM de este compuesto porque menos concentración era insuficiente para ver en el espectro los radicales hidroxilo [56]. El equipo cogía un volumen de inyección de 10 µL de cada muestra. Cuando se tomaba una muestra se añadía DMPO en el volumen de muestra tomada de forma que la concentración siempre fuera de 100 mM.

2.8.9. AROMATICIDAD

La aromaticidad se estudió en el mismo equipo que el comentado previamente para la determinación de la matriz real. Sin embargo, según el compuesto se utilizó en cada caso a una longitud de onda determinada y se calculaba su disminución como número adimensional, dividiendo por el valor de la absorbancia inicial en cada caso.

2.9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] JP Selecta, «Agitadores magnéticos múltiples», 2000.
- [2] Laboquimia, «Termostato de inmersión Tectron-200, JPSELECTA», 2021. [En línea]. Disponible en: http://www.laboquimia.es/catalogo/producto.php?codigo=20993473200&sub_amarillo=yes. [Accedido: 11-ene-2021].
- [3] X. Zhu, S. Wang, W. Huang, Y. Tian, y X. Wang, «Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres with uniform size by a facile one-pot aqueous strategy under highly acidic conditions», Carbon N. Y., vol. 105, pp. 521-528, 2016.

- [4] C. Aguilar, R. García, G. Soto-Garrido, y R. Arraigada, «Catalytic oxidation of aqueous methyl and dimethylamines by activated carbon», *Top. Catal.*, vol. 33, n.o 1-4, pp. 201-206, 2005.
- [5] H. E. Van Dam y H. Van Bekkum, «Preparation of platinum on activated carbon», *J. Catal.*, vol. 131, n.o 2, pp. 335-349, 1991.
- [6] H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, y J. Völter, «Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt γ -Al₂O₃ catalysts: I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum», *J. Catal.*, vol. 81, n.o 1, pp. 8-16, 1983.
- [7] M. Zieliński, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, y M. M. Bettahar, «Hydrogen storage in nickel catalysts supported on activated carbon», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, n.o 8, pp. 1024-1032, 2007.
- [8] H. Y. Lin y Y. W. Chen, «The kinetics of H₂ adsorption on supported ruthenium catalysts», *Thermochim. Acta*, vol. 419, n.o 1-2, pp. 283-290, 2004.
- [9] J. A. Velasco, C. Fernandez, L. Lopez, S. Cabrera, M. Boutonnet, y S. Järås, «Catalytic partial oxidation of methane over nickel and ruthenium based catalysts under low O₂/CH₄ ratios and with addition of steam», *Fuel*, vol. 153, pp. 192-201, 2015.
- [10] S. Brunauer, P. H. Emmett, y E. Teller, «Adsorption of gases in multimolecular layers», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n.o 2, pp. 309-319, 1938.
- [11] B. C. Lippens y J. H. de Boer, «Studies on pore systems in catalysts: V. The t method», *J. Catal.*, vol. 4, n.o 3, pp. 319-323, 1965.
- [12] J. H. De Boer, B. G. Linsen, y T. J. Osinga, «Studies on pore systems in catalysts: VI. The Universal t Curve», *J. Catal.*, vol. 4, pp. 643-648, 1965.
- [13] J. H. de Boer, B. G. Linsen, T. van der Plas, y G. J. Zondervan, «Studies on pore systems in catalysts: VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method», *J. Catal.*, vol. 4, n.o 6, pp. 649-653, 1965.
- [14] W. Thomson, «4. On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid», *Proc. R. Soc. Edinburgh*, vol. 7, pp. 63-68, 1872.
- [15] E. P. Barrett, L. G. Joyner, y P. P. Halenda, «The determination of pore volume and area distributions in porous substances: I. Computations from nitrogen isotherms», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n.o 1, pp. 373-380, ene. 1951.
- [16] L. G. Joyner, E. P. Barrett, y R. Skold, «The determination of pore volume and area distributions in porous substances: II. Comparison between nitrogen isotherm and mercury porosimeter methods», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, n.o 7, pp. 3155-3158, jul. 1951.

- [17] P. Hohenberg y W. Kohn, «Inhomogeneous electron gas», *Phys. Rev.*, vol. 136, n.o 3B, pp. B864--B871, nov. 1964.
- [18] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, y N. Quirke, «Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach», *J. Phys. Chem.*, vol. 97, n.o 18, pp. 4786-4796, may 1993.
- [19] W. H. Bragg y W. L. Bragg, «The reflection of X-rays by crystals», *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, vol. 88, n.o 605, pp. 428-438, jul. 1913.
- [20] W. L. Bragg y W. H. Bragg, «The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays», *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, vol. 89, n.o 610, pp. 248-277, sep. 1913.
- [21] W. H. Miller, *A Treatise on Crystallography*, 1a. London: John W. Parker, West Strand, 1839.
- [22] A. L. Patterson, «The Scherrer formula for X-Ray particle size determination», *Phys. Rev.*, vol. 56, n.o 10, pp. 978-982, nov. 1939.
- [23] P. Scherrer, «Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen», en *Kolloidchemie Ein Lehrbuch. Chemische Technologie in Einzeldarstellungen*, Berlin, Heidelberg: Springer Netherlands, 1912.
- [24] ThermoFisher Scientific, «Transmission electron microscopy vs scanning electron microscopy», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.thermofisher.com/es/es/home/materials-science/learning-center/applications/sem-tem-difference.html>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [25] Bruker, «FT-IR Principios», 2021. [En línea]. Disponible en: [https://www.bruker.com/es/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ftir-basics.html#:~:text=¿Qué es la espectroscopía infrarroja,de Fourier \(FTI-R\)%3F&text=Esta luz infrarroja pasa a,la posición de un espejo.](https://www.bruker.com/es/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ftir-basics.html#:~:text=¿Qué es la espectroscopía infrarroja,de Fourier (FTI-R)%3F&text=Esta luz infrarroja pasa a,la posición de un espejo.) [Accedido: 11-ene-2021].
- [26] A. F. Amaringo Villa y A. Hormaza Anaguano, «Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes», *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.*, vol. 4, n.o 2, pp. 27-36, 2013.
- [27] J. A. Menéndez, M. J. Illán-Gómez, C. A. L. y León, y L. R. Radovic, «On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons», *Carbon N. Y.*, vol. 33, n.o 11, pp. 1655-1657, 1995.
- [28] F. J. Aparicio Rebollo, «XPS: Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X», *Alter Technology*, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://wpo-altertechnology.com/es/xps-espectroscopía-de-fotoemision-de-rayos-x/>. [Accedido: 11-ene-2021].

- [29] Universidad de Alicante. Servicios Técnicos de Investigación, «Espectroscopía de fluorescencia de rayos X», 2018. [En línea]. Disponible en: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [30] CRISON, «EC-Metro BASIC 30», 2011. [En línea]. Disponible en: <http://www.crisoninstruments.com/es/laboratorio/conductimetro/de-sobremesa/ec-metro-basic-30>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [31] CRISON, «pH: Disoluciones tampón CRISON», 2011. [En línea]. Disponible en: <http://www.crisoninstruments.com/index.php?module=11&seccio=58&lang=es>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [32] Macherey-Nagel, «Fotómetros de Filtros PF-11 para la evaluación de los ensayos VISOLOR y de los ensayos de tubo NANOCOLOR», 2004.
- [33] Shimadzu, «Shimadzu analytical and measuring instruments», 2019.
- [34] Shimadzu, «On-Line TOC-VCSH», 2001. [En línea]. Disponible en: <https://www.shimadzu.com/an/products/total-organic-carbon-analysis/toc-analysis/on-line-toc-vcsh/index.html>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [35] Shimadzu, «TNM-1 - Total Nitrogen Measuring Unit», 2002. [En línea]. Disponible en: <https://www.ssi.shimadzu.com/products/toc-analyzers/tnm-1.html>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [36] European Virtual Institute for Speciation Analysis, «Instrument Database: Shimadzu Corporation - UV-2401PC/UV-2501PC», 2010. [En línea]. Disponible en: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Shimadzu-Corporation/UV2401PCUV2501PC-;i1300>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [37] F. J. Rodríguez Vidal, «Métodos experimentales y ensayos: Métodos de análisis - Análisis de la absorbancia ultravioleta», en Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización, Díaz de Santos, 2003.
- [38] EPA, «Method n: 160.2 - Residue, Non-Filterable», 1971.
- [39] E. W. Rice, R. B. Baird, y A. D. Eaton, Eds., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.
- [40] Crison, «Electrodo ISE de Amonio», 2011. [En línea]. Disponible en: <http://www.crisoninstruments.com/es/laboratorio/electrodos-selectivos-ise/combinados/electrodo-ise-de-amonio->. [Accedido: 11-ene-2021].
- [41] Crison, «Electrodo ISE de Nitrato», 2011. [En línea]. Disponible en: <http://www.crisoninstruments.com/es/laboratorio/electrodos-selectivos-ise/electrodos-ise-indicadores/electrodo-ise-de-nitrato>. [Accedido: 11-ene-2021].

- [42] Parker Autoclave Engineers, «Research Products: High pressure, high temperature reaction and pressure vessel products», 2019.
- [43] PID Eng&Tech, «Microactiviry reference: User's manual - V6».
- [44] GILSON, «307 Piston Pump: User's Guide», 2004.
- [45] Parker, «20,000 PSI Coned and Threaded Nipples | #CNLX99012-316», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://ph.parker.com/us/es/20000-psi-coned-and-threaded-nipples/cnlx99012-316>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [46] M. I. Ozores Belmonte, «Cromatografía de líquidos HPLC», Laboratorio de Técnicas Instrumentales, 2020. [En línea]. Disponible en: <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/cromatografa-de-liquidos-hplc>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [47] W. J. Lough y I. W. Wainer, Eds., High performance liquid chromatography: Fundamental principles and practice. Blackie Academic & Professional, 1995.
- [48] B. Ribón Lozano, «Espectroscopía de Plasma ICP-OES», Laboratorio de Técnicas Instrumentales, 2019. [En línea]. Disponible en: <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectroscopa-de-plasma-icp-oes>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [49] European Virtual Institute for Speciation Analysis, «Instrument Database: HORIBA Jobin Yvon - ACTIVA-S», 2010. [En línea]. Disponible en: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/HORIBA-Jobin-Yvon/ACTIVAS-;i2904>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [50] Universidad de Burgos, «Espectrometría de Masas de Plasma (ICP-MS)», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/espectrometria/espectrometria-de-masas-de-plasma-icp-ms>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [51] European Virtual Institute for Speciation Analysis, «Instrument Database: Bruker Daltonics - aurora Elite - ICP-MS», 2010. [En línea]. Disponible en: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Bruker-Daltonics/aurora-Elite--ICPMS-;i3124>. [Accedido: 11-ene-2021].
- [52] Macherey-Nagel, «BioFix Lumi Bacterias luminiscentes según DIN EN ISO 11348-3: 2009-05», 2010.
- [53] ModernWater, «Microtox M500», New Castle, 2012.
- [54] Universidad de Burgos, «Cromatografía de Gases/Líquidos acoplado a espectrometría de masas de Alta Resolución (MS-AR)», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios->

- cientifico-tecnicos/espectrometria/cromatografia-de-gasesliquidos-acoplado-espectrometria-de-masas-de-alta-resolucion-ms-ar. [Accedido: 11-ene-2021].
- [55] Bruker, «Magnetic resonance: EPR Instruments», 2021. [En línea]. Disponible en: <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/mr/epr-instruments.html>. [Accedido: 07-feb-2021].
- [56] J. Wang, W. Fu, X. He, S. Yang, y W. Zhu, «Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts: Reaction mechanism and pathway», J. Environ. Sci., vol. 26, n.o 8, pp. 1741-1749, 2014.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES

CAPÍTULO III

Resultados experimentales

En este apartado se recogen los resultados experimentales obtenidos dentro de la presente tesis doctoral. Se exponen unos resultados integradores con los principales aspectos de los artículos científicos en forma resumida [1–3], así como otros resultados aún sin publicar y cuya explicación será más extensa y detallada. En esta tesis se ha empleado como soporte catalítico las nanoesferas de carbono y como fase activa diversos metales. A continuación, se expondrán los resultados de las técnicas de caracterización en el mismo orden que se mostraron para la sección de Materiales y Métodos.

Las secciones 0 y 3.2 engloban la caracterización del material sintetizado (soporte y catalizador) tanto presentado en los artículos científicos publicados como sin publicar; las secciones 3.3, 3.4 y 3.5 tratan sobre los resultados de experimentos de reacciones de CWAO en régimen discontinuo para la degradación de bisfenol A, ciprofloxacina y naproxeno en agua ultrapura publicados cada compuesto en un artículo científico; la sección 3.6 expone resultados aún no publicados de la degradación con matrices acuosas reales y los catalizadores de CNS-Fe y CNS-Ni; y la sección 3.7 trata de los experimentos trabajando en régimen continuo para la degradación de bisfenol A también no publicados.

Los artículos científicos trataron de incorporar cada uno alguna novedad con respecto al anterior, así, además de ser el compuesto utilizado diferente, se propusieron distintas técnicas en cada uno de ellos. En el primero [1], destaca la síntesis del material que se utilizó en los dos artículos posteriores y el análisis por espectroscopía

fotoelectrónica de rayos X del material sin utilizar y después de las reacciones de reúso; el segundo artículo científico incorpora el estudio de la cinética con respecto al anterior [2], y el último aplica el catalizador de CNS-Pt y la posibilidad de degradación en matrices acuosas reales [3].

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESFERAS DE CARBONO Y LOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE

La primera parte de la tesis se centró en la síntesis del soporte carbonoso en el que anclar los metales. Para la síntesis de las nanoesferas de carbono se probaron diferentes razones molares de resorcinol (R)/formaldehído (F) 0,25 a 0,60, para evaluar su influencia en las propiedades texturales finales, químicas y morfológicas de las nanoesferas de carbono. Cabe destacar que estas muestras de nanoesferas de carbono fueron analizadas después de ser sometidas al tratamiento de pirólisis, evaluándose por diferentes técnicas: fisisorción de N₂, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, termogravimetría, microanálisis elemental y microscopía electrónica de barrido.

3.1.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

La fisisorción de N₂ permitió determinar una serie de parámetros estructurales como: la superficie específica calculada mediante la ecuación de BET (A_{BET}), el volumen total específico de poros (V_P), volumen específico de microporos (V_m), área específica de microporos (A_m), área específica externa (A_{ext}) y la distribución del tamaño de poro, en las distintas nanoesferas sintetizadas con diferentes razones de R/F. Las isotermas de adsorción del soporte de las nanoesferas de carbono se muestran en la Figura 3.1, según su razón R/F y también de los nanotubos de carbono de pared múltiple.

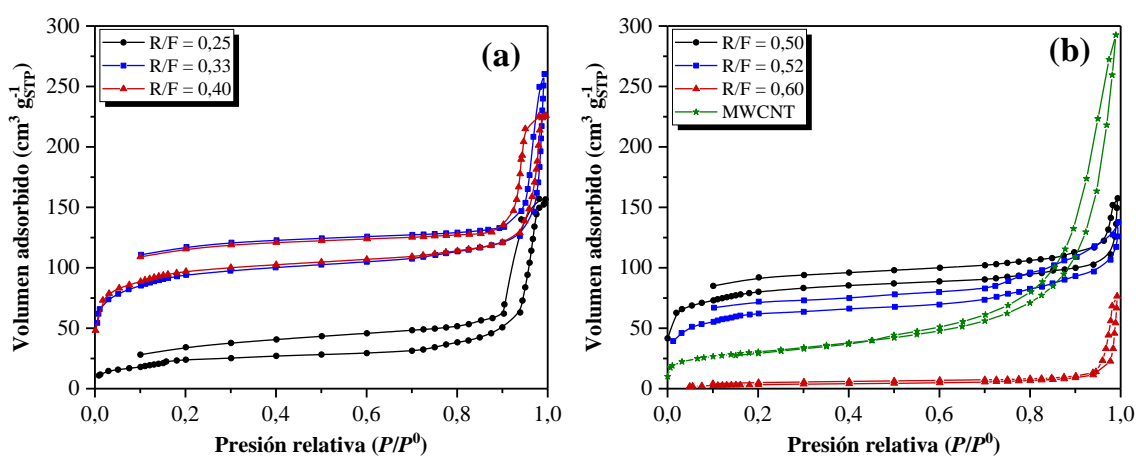


Figura 3.1. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ de las muestras de nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) para diferentes razones de R/F y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).

Según la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) y el Informe Técnico de la IUPAC (2015) [4–6] las isothermas de adsorción de las nanoesferas de carbono pirolizadas, Figura 3.1, tienen características del tipo Ib, que se encuentran generalmente en materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un amplio intervalo, incluidos microporos anchos y posiblemente mesoporos estrechos; y tipo II, que se obtienen mediante la fisisorción de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos; con la salvedad de las isothermas de adsorción para la razón R/F de 0,60, que podría clasificarse como tipo V; mientras que los nanotubos de carbono de pared múltiple podrían englobarse dentro del tipo IVa. En cuanto a las curvas de desorción, se observa que ninguna de las isothermas de adsorción de las nanoesferas de carbono pirolizadas cierra con las de desorción ni a bajas presiones, fenómeno conocido como histéresis a baja presión, que se debe a la existencia de microporos como es el caso de las muestras que se presentan [6]. Además, el tipo de histéresis de las nanoesferas de carbono es el H4 según el Informe Técnico de la IUPAC (2015) y el de los nanotubos de carbono de pared múltiple es de tipo H3.

La microporosidad de las muestras de nanoesferas de carbono fue confirmada por un fuerte aumento en la adsorción de N₂ a baja presión relativa ($P/P^0 < 0,2$), mientras que el aumento en la adsorción a alta presión relativa ($P/P^0 \geq 0,8-0,9$) indicó la condensación de N₂ en los huecos intersticiales entre las partículas de carbono. En términos generales, la razón molar R/F no influyó en el tipo de isoterma de adsorción de N₂, mientras que se encontró alta adsorción de N₂ a presiones relativas elevadas en materiales sintetizados con relaciones R/F entre 0,25 y 0,40, Figura 3.1. Los parámetros texturales más importantes se muestran en la Tabla 1.1. Se observó un comportamiento creciente y después decreciente para los parámetros A_{BET} y V_m en los que los valores más altos de ambas propiedades se obtuvieron para las proporciones intermedias de R/F, que van de 0,30 a 0,52. Excepcionalmente las muestras con razones 0,25 y 0,60 mostraron un volumen específico de microporos, V_m , bastante inferior con respecto al resto de muestras, así como la muestra de razón R/F = 0,60 manifestó un valor de superficie específica BET extremadamente bajo. Este comportamiento de la muestra de razón 0,60 podría deberse a un colapso en la estructura interna del material debido al exceso de resorcinol para la reacción de policondensación [7].

Tabla 3.1. Propiedades texturales de las nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) según su razón R/F y de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).

Material	R/F	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_P (cm ³ g ⁻¹)	V_m (cm ³ g ⁻¹)	A_m (m ² g ⁻¹)	A_{ext} (m ² g ⁻¹)
CNS	0,25	93 ± 3	0,237	0,031	-	142
	0,33	331 ± 4	0,371	0,163	132	198
	0,40	339 ± 4	0,348	0,152	152	187
	0,50	279 ± 2	0,211	0,144	118	161
	0,52	220 ± 2	0,195	0,112	65	155
	0,60	13 ± 0,06	0,103	0,013	-	17
MWCNT	-	97	0,231	0,067	60	90

Las distribuciones del tamaño de los poros de las nanoesferas de carbono pirolizadas se calcularon siguiendo el modelo de la teoría de densidad funcional (DFT). Como se puede observar en la Figura 3.2, la razón molar R/F influyó mucho en el carácter poroso de las nanoesferas de carbono sintetizadas. Todas las muestras presentan micro, meso y macroporos, sin embargo, se observa que las distribuciones no son iguales. En la Tabla 1.3 se detalla en dónde se encuentra el máximo de la distribución de tamaños de poro para cada muestra. Se podría decir que el máximo está situado dentro de los microporos para las muestras centrales de relaciones comprendidas entre 0,33 a 0,52.

Tabla 3.2. Máximos encontrados en la distribución de tamaños de poro en función de la razón R/F.

Máx $R/F = 0,25$ (nm)	Máx $R/F = 0,33$ (nm)	Máx $R/F = 0,40$ (nm)	Máx $R/F = 0,50$ (nm)	Máx $R/F = 0,52$ (nm)	Máx $R/F = 0,60$ (nm)
27,27	1,27	1,27	1,36	1,59	147,60

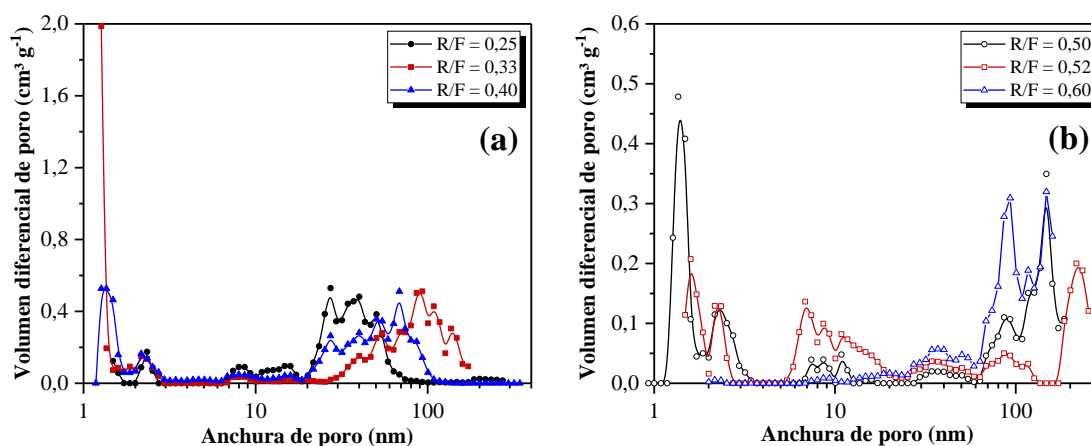


Figura 3.2. Distribución de tamaño de poro de las muestras de nanoesferas de carbono pirolizadas en función de la razón R/F: a) razones de 0,25 a 0,40, b) razones de 0,50 a 0,60.

Paralelamente, se analizaron también a modo de confirmación por fisisorción de N_2 el material sin pirolizar (PNS) obteniendo muy bajas superficies específicas BET (A_{BET}), lo que indicó que las muestras recién sintetizadas son esferas macizas sin porosidad, Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Superficie específica BET del material sin pirolizar en función de la razón R/F.

A_{BET} ($R/F = 0,25$) ($m^2 g^{-1}$)	A_{BET} ($R/F = 0,33$) ($m^2 g^{-1}$)	A_{BET} ($R/F = 0,40$) ($m^2 g^{-1}$)	A_{BET} ($R/F = 0,50$) ($m^2 g^{-1}$)	A_{BET} ($R/F = 0,52$) ($m^2 g^{-1}$)	A_{BET} ($R/F = 0,60$) ($m^2 g^{-1}$)
$14,9 \pm 0,03$	$10,0 \pm 0,10$	$3,9 \pm 0,06$	$6,6 \pm 0,12$	$4,9 \pm 0,06$	$1,5 \pm 0,08$

3.1.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

La caracterización química del material se realizó atendiendo a tres estudios: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, termogravimetría y microanálisis elemental. En la Figura 3.3 se muestra el espectro de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier correspondiente a los materiales carbonosos sintetizados para las diferentes razones de R/F en el caso de las nanoesferas de carbono pirolizadas, así como también el espectro obtenido para los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Se observa sobre los espectros de las nanoesferas de carbono que siguen un patrón similar de bandas para cada una de las razones, mientras que los MWCNT poseen menos bandas. Dado que no se observan diferencias significativas en los espectros de las nanoesferas de carbono pirolizadas, se puede suponer que la razón R/F no influye en la química superficial del material.

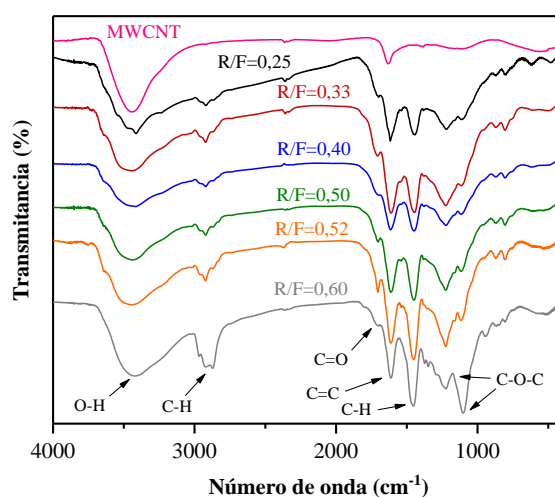


Figura 3.3. Espectros de infrarrojos por transformada de Fourier de las muestras de nanoesferas de carbono sintetizadas para diferentes razones resorcinol/formaldehído y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).

En todos los espectros, Figura 3.3, se puede encontrar una banda comprendida entre 3200 y 3600 cm^{-1} debida a las vibraciones de estiramiento correspondiente al enlace O-H, características de la presencia de grupos hidroxilo o agua adsorbida [8–10]. Las bandas a 1222 y 1092 cm^{-1} se pueden atribuir a las vibraciones de los enlaces C-O-C de los puentes de metoxietano entre las moléculas de resorcinol. Asimismo, las bandas de absorción a 2942, 2921, 2851 y 1479 cm^{-1} se pueden asignar a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H del grupo metileno [10,11]. La banda ancha entre 1050 y 1150 cm^{-1} se puede atribuir a la vibración del enlace C-O, mientras que las bandas en el intervalo de 1400-1600 y 1670-1820 cm^{-1} incluyen las vibraciones de los enlaces C=C en el anillo aromático con múltiples bandas e intensidad media y de los enlaces C=O, respectivamente [12]. Finalmente, la banda a 1617 cm^{-1} puede ser asociada con las vibraciones del anillo aromático del resorcinol. No se observaron diferencias notables entre los espectros para las

diferentes razones R/F, por lo que, se puede suponer que la razón R/F no influyó en la química superficial del material. En el caso de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), las bandas a destacar son las del enlace O-H, entre 3200 y 3600 cm^{-1} , y las bandas a 1621 y 2942 cm^{-1} .

En la Figura 3.4a se puede observar la termogravimetría (TG) de los materiales sintetizados antes de pirolizar (PNS), junto con la plantilla F127, así como en la Figura 3.4b el material después de pirolizar y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) comerciales. Se observó que la plantilla F127 se eliminaba completamente a 430 $^{\circ}\text{C}$, por lo que esta temperatura fue la que se seleccionó para llevar a cabo la pirólisis. En cuanto al material crudo sin pirolizar no se observaron apreciables diferencias en función de la razón R/F, llegándose a distinguir tres tramos: hasta 300 $^{\circ}\text{C}$ se produjo una pérdida de peso lenta asociada con la eliminación de materiales menos pesados de la muestra, como por ejemplo H_2O , HCl [13,14], entre otros; de 300 a 430 $^{\circ}\text{C}$ la curva originada se debió a la eliminación del F127; y, por último, el tramo de 430 a 1000 $^{\circ}\text{C}$ en el que el carbono se iba degradando progresivamente hasta alcanzar una masa remanente de muestra entre el 24% de la razón R/F = 0,60 y 11% de la razón 0,33.

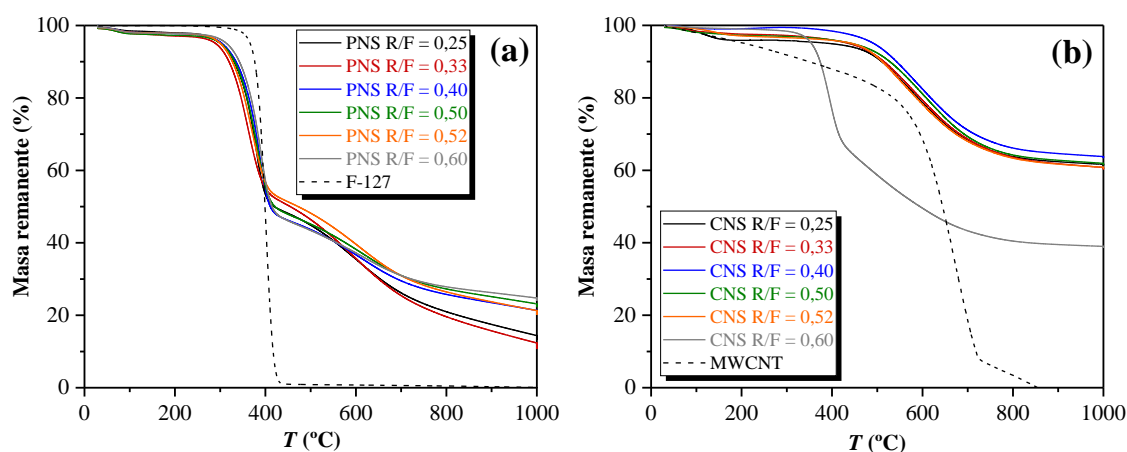


Figura 3.4. Termogravimetría de las muestras: a) material crudo de nanoesferas de carbono (PNS) y ácido pluónico F127, y b) nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).

Del mismo modo se analizaron las nanoesferas de carbono después de su pirólisis, Figura 3.4b, y se observó que la única muestra que llevó un comportamiento distinto a la tendencia del resto fue la dla razón R/F = 0,60. Mediante el tratamiento de pirólisis quedó demostrado que las nanoesferas de carbono eran mucho más estables que su material de partida sin pirolizar, ya que la plantilla se había eliminado, siendo la máxima pérdida de peso registrada del 40% para 1000 $^{\circ}\text{C}$. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) demostraron menos estabilidad que las nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) desde temperaturas de 200 $^{\circ}\text{C}$ hasta su completa degradación a 855 $^{\circ}\text{C}$.

Por medio del microanálisis elemental realizado a las nanoesferas de carbono se observó que el porcentaje de carbono que contenían era diferente en función de la razón R/F variando desde 67,2 a 74,6% y el de hidrógeno desde 3,61 a 6,07%, Tabla 3.4.

Paralelamente y a modo de entender mejor la relación entre la temperatura de pirólisis y el contenido en carbono se analizaron dos muestras complementarias para el estudio: una del material crudo sin pirolizar de nanoesferas de carbono (PNS) y otra del material de razón R/F = 0,52, tratado con las mismas rampas de calentamiento y enfriamiento, pero con una temperatura máxima de consigna de 800 °C y se concluyó que el contenido en carbono fue de 60,63 y 87,13%, el de hidrógeno de 7,04 y 1,41% y el de nitrógeno de 0,06 y 0,16%, respectivamente. Por tanto, se observó que la diferente razón en la síntesis no influía en la composición C-H-N tanto como la temperatura del tratamiento térmico, siendo la diferencia del contenido en carbono de un 13% ascendente entre cada una de ellas, en función de si la muestra no fue tratada térmicamente, se trató a 430 o a 800 °C. El comportamiento opuesto se observó con el hidrógeno, ya que su contenido disminuyó en función de si la muestra fue tratada o no, siendo el descenso de un 3% para cada salto.

Tabla 3.4. Microanálisis elemental de las nanoesferas de carbono según su razón resorcinol (R)/formaldehído (F).

R/F	%C	%H	%N
0,25	71,69	4,19	0,09
0,33	73,08	4,22	0,13
0,40	72,57	4,18	0,05
0,50	72,38	3,61	0,15
0,52	74,62	4,46	0,05
0,60	67,15	6,07	0,06

De estos análisis realizados se puede concluir que las muestras entre sí se parecieron en grandes rasgos en su química superficial, así como en su estabilidad térmica y composición química, sin poder establecer una relación directa entre la razón R/F y los valores de los parámetros medidos.

3.1.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

Para la caracterización morfológica se procedió a la microscopía electrónica de barrido (SEM) y se observó que efectivamente la muestra se trataba de esferas en la escala nanométrica, Figura 3.5. De las nanoesferas sintetizadas a cada razón R/F se realizaron diferentes imágenes a distintas amplitudes, y con estas imágenes se efectuaron del orden de 50 a 100 medidas de las nanoesferas para poder estimar de una forma fiable el intervalo de tamaños en el que estaban comprendidas, obteniendo así la Figura 3.6, siendo la muestra que alcanzaba un intervalo menor de tamaño de partícula comprendida entre 101 y 184 nm

la correspondiente a la razón $R/F = 0,25$, mientras que la de amplitud de intervalo mayor fue la muestra de razón $R/F = 0,52$ que se situaba entre los 203 y 644 nm.

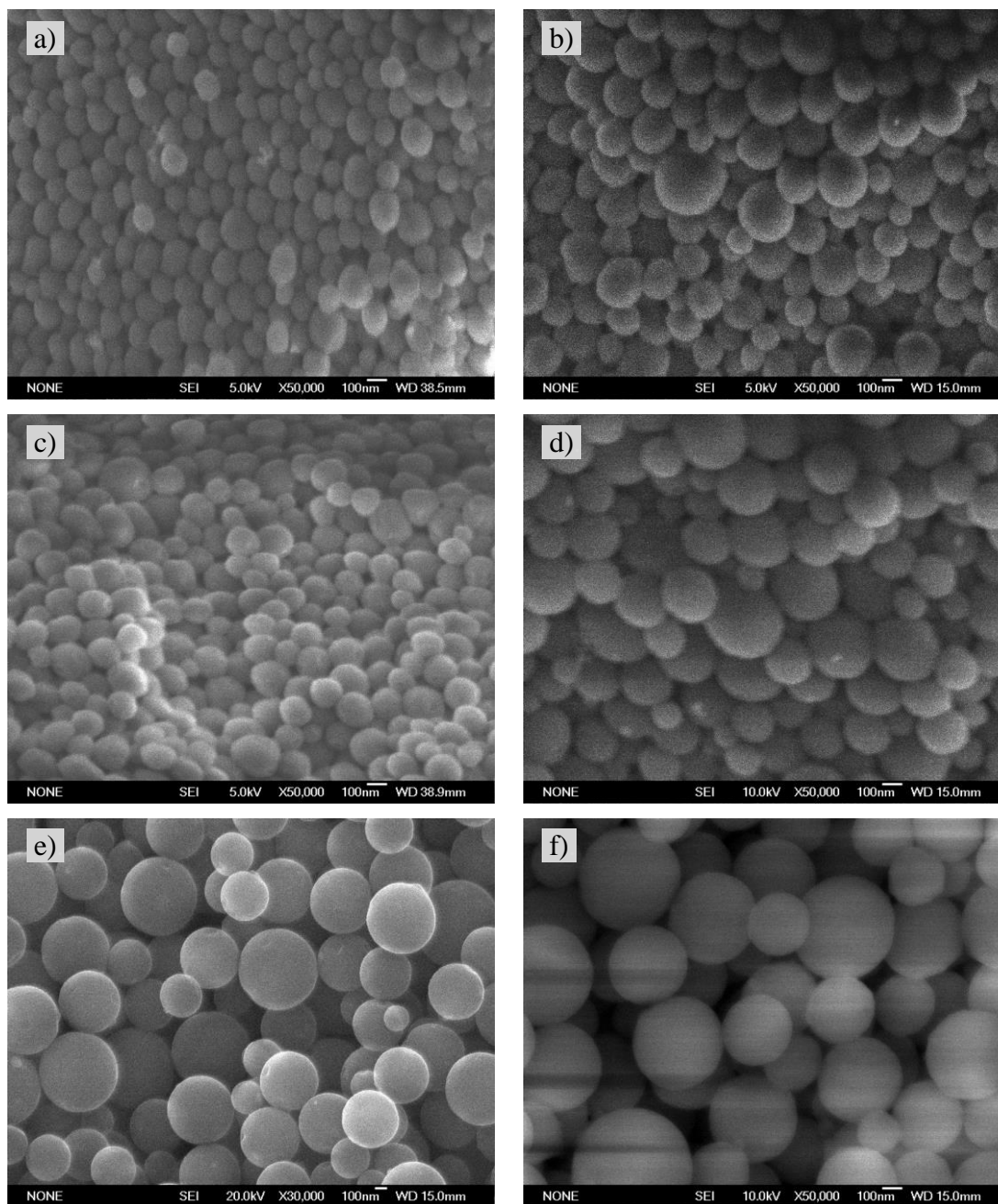


Figura 3.5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) en función de las razones R/F: a) 0,25; b) 0,33; c) 0,40; d) 0,50; e) 0,52; f) 0,60.

Algunas de las imágenes SEM se tuvieron que realizar con el barrido rápido del equipo y por eso aparecieron algunas formas ovaladas en las imágenes, dado el continuo movimiento de las muestras por ser altamente electrostáticas. Se probaron con algunas de ellas el equipo de pulverización de Au mejorando la calidad de las imágenes, como fue el caso de la muestra de razón $R/F = 0,52$.

Por otra parte, se realizó también el análisis por microscopía electrónica de barrido para algunas muestras sin calcinar y se confirmó que esta constitución morfológica de esferas ya se apreciaba incluso en el material crudo sin pirolizar (PNS) tanto mojado como seco. Por tanto, el tratamiento de pirólisis solo le confiere propiedades texturales a las nanoesferas. Por otra parte, el análisis espectroscopía de rayos X de dispersión de energía confirmó la ausencia de otros elementos metálicos en las muestras de nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) y sin pirolizar, comprobando que el soporte no se hubiera contaminado en los pasos de síntesis y pirólisis para su posterior utilización.

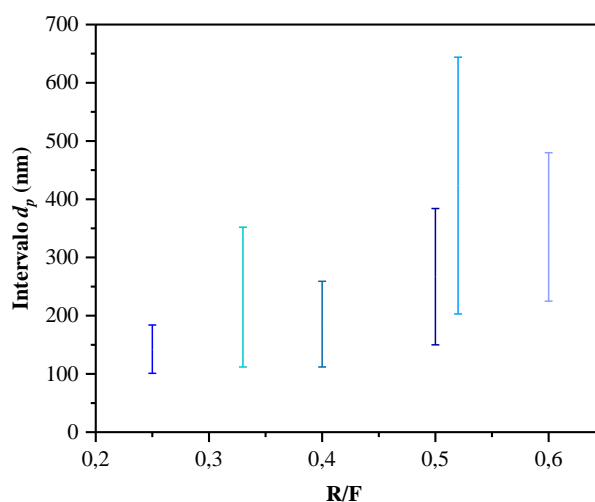


Figura 3.6. Intervalo de diámetros de partícula de las nanoesferas de carbono en función de la razón R/F.

Otra técnica para la caracterización morfológica que se llevó a cabo fue la difracción de rayos X, obteniendo el difractograma de la Figura 3.7, pudiéndose observar que el material sin pirolizar de nanoesferas de carbono (PNS) tiene un máximo alrededor de 18° , correspondiente al carbono ICDD: 04-020-7662 según la base de datos del programa utilizado ICCD-PDF-4+ 2019 High Score Plus 4.7. Este elemento tiene su máximo en el ángulo $17,69^\circ$ (200), seguido en intensidades decrecientes por los ángulos: $17,61^\circ$ (113), $10,19^\circ$ (110) y $20,14^\circ$ (202). Esta fase cristalina ortorrómbica se pierde al ser pirolizado, no distinguiéndose después del tratamiento a 430°C ninguna fase cristalina de carbono específica.

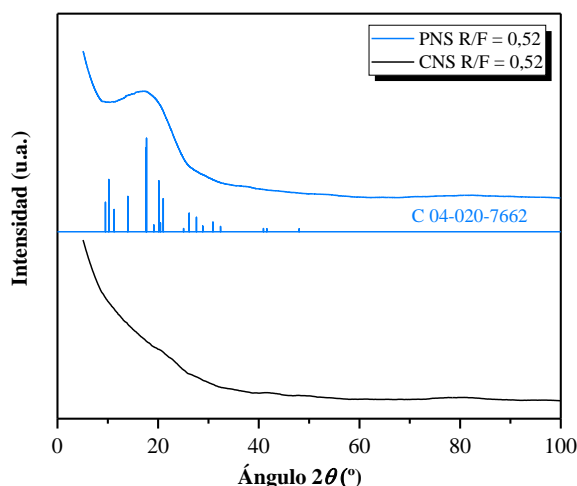


Figura 3.7. Difractograma del material crudo sin pirolizar (PNS) y pirolizado (CNS) ambas con razón R/F = 0,52.

En resumen y habiendo analizado multitud de muestras tanto del material crudo como del pirolizado se pueden concluir las siguientes premisas en cuanto a la caracterización:

- Las propiedades texturales de las nanoesferas de carbono pirolizadas dependieron tanto de la síntesis como del tratamiento térmico de pirólisis, siendo este último el que le confirió en mayor medida la porosidad.
- La química superficial de las nanoesferas de carbono no depende de la razón R/F de síntesis empleada, ya que se observaron bandas similares.
- La estabilidad térmica del material presenta un comportamiento sin pirolizar (PNS) similar hasta temperaturas iguales a 600 °C, temperatura a partir de la cual se observó diferente comportamiento entre las muestras en función de la razón R/F.
- Las nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) eran más estables que las nanoesferas sin pirolizar (PNS) y no se observaron diferencias tan notables en las curvas según la razón R/F a 1000 °C como las del caso del material sin pirolizar, exceptuando el comportamiento de la razón R/F = 0,60.
- El contenido en carbono fue independiente de la razón R/F, pero no del tratamiento térmico al que se sometieron las muestras, apreciándose que, a mayor temperatura de pirólisis, el contenido en carbono era mayor y menor el contenido en hidrógeno.
- Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido se confirmó que las nanoesferas de carbono pirolizadas tenían forma esférica.
- Las muestras eran altamente electrostáticas y el tamaño de las partículas, así como la amplitud del intervalo del tamaño no se correlacionaban con la razón R/F.

- La fase cristalina de carbono que tenía el material sin pirolizar se perdió al ser pirolizado.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR NANOESFERAS DE CARBONO-METAL Y NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE-RU

La segunda etapa consistió en la manipulación de ese soporte de nanoesferas de carbono para el adecuado anclaje del metal elegido como fase activa sobre ellas. Primero se probó la fase activa de Ru, dado los buenos resultados obtenidos anteriormente en el grupo de investigación, así como lo que se refleja en la bibliografía. Es por eso, que los dos primeros metales que se eligieron como fase activa fueron Ru y Pt.

Dado que interesaba sintetizar un catalizador para evaluar su actividad catalítica, la adsorción del contaminante trató de ser evitada en la medida de lo posible. Por tanto, un soporte carbonoso con una baja superficie específica sería el ideal para la síntesis de un catalizador con baja capacidad de adsorción. Es por ello, que se eligió como soporte las nanoesferas de carbono con una razón R/F de 0,52, ya que tenía un $A_{BET} = 220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y eliminando la razón R/F de 0,25 y 0,60 por su bajo volumen de microporo con respecto al resto de muestras, además de por su baja estabilidad térmica en el último caso.

Se emplearon diferentes técnicas para la caracterización de las nanoesferas de carbono funcionalizadas y del catalizador final sintetizado. Primeramente, se realizó la síntesis de un catalizador con el 2% de Ru en masa para la optimización de las condiciones de reacción de la degradación de los compuestos seleccionados: bisfenol A, ciprofloxacina y naproxeno, así como también se sintetizaron catalizadores con diferente porcentaje metálico de Ru: 1, 5, 7 y 10%, con el propósito de establecer una comparación de los resultados con el catalizador del 2%. Para esta elección de porcentaje de masas, se consultó la bibliografía para trabajar en el mismo intervalo de trabajo de otros autores [15–19]. De la misma forma, se sintetizaron catalizadores al 2% con otras fases activas, como Pt, Fe y Ni (CNS-Pt(2%), CNS-Fe(2%), CNS-Ni(2%), respectivamente) para realizar una comparación con los resultados obtenidos a partir del Ru al 2%. Asimismo, también se sintetizó a partir de los nanotubos de carbono de pared múltiple el catalizador con 2% de Ru en masa para comparar con los anteriores (MWCNT-Ru(2%)).

En la síntesis se tuvo en cuenta que los precursores metálicos eran muy higroscópicos y su pesada requería velocidad y precisión al mismo tiempo para conseguir la cantidad deseada para cumplir con los objetivos de porcentaje propuestos inicialmente. Los análisis realizados se detallan a continuación por separado para una mejor comprensión y localización de los mismos.

3.2.1. FISISORCIÓN DE N₂

La fisisorción de N₂ del material funcionalizado con HNO₃, permitió comprobar que se producía un taponamiento de los poros, de manera que la superficie específica se veía drásticamente reducida a valores comprendidos entre 19 y 22 m² g⁻¹.

Los resultados obtenidos mediante fisisorción de N₂ a los catalizadores con un 2% de metal se muestran en la Tabla 3.5. Puede observarse que el catalizador que presentó una mayor superficie específica BET fue el catalizador CNS-Fe(2%) con un valor de 586 m² g⁻¹, siendo también el que mayor volumen específico de microporos, área específica de microporos y área específica externa poseía, mientras que los catalizadores que obtuvieron menor valor de superficie específica BET fue el catalizador MWCNT-Ru(2%) con 160 m² g⁻¹. Destacó que este último material presentaba el valor más alto de volumen total específico de poros con notable diferencia frente a los demás catalizadores, pero, sin embargo, a la vez fue el que obtuvo menor valor de volumen específico de microporos. Esto implica que este material no es microporoso, como se corrobora en la Figura 3.8 por la forma de su isoterma de adsorción.

Tabla 3.5. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados de nanoesferas de carbono (CNS) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) con 2% en peso de metal.

Soporte	Metal	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_P (cm ³ g ⁻¹)	V_m (cm ³ g ⁻¹)	A_m (m ² g ⁻¹)	A_{ext} (m ² g ⁻¹)
CNS	Ru	424 ± 84	0,299 ± 0,027	0,152 ± 0,050	315 ± 93	88 ± 31
	Pt	330 ± 6	-	0,150	248	82
	Fe	586 ± 9	0,361	0,199	433	153
	Ni	406 ± 6	0,260	0,134	290	116
MWCNT	Ru	160 ± 0,3	0,916	0,009	21	138

Del análisis de las muestras con diferente porcentaje metálico de Ru, Tabla 3.6, se observó que el valor de la superficie específica calculada por BET disminuía conforme aumentaba el contenido de Ru en el catalizador, producido por un posible taponamiento de los poros de la superficie de las nanoesferas de carbono al anclar cantidades crecientes de Ru en ellas, tendencia que se observó también en el volumen específico de microporos y área específica de microporos.

Tabla 3.6. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados de nanoesferas de carbono-Ru con diferente porcentaje de Ru.

%Ru	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_P (cm ³ g ⁻¹)	V_m (cm ³ g ⁻¹)	A_m (m ² g ⁻¹)	A_{ext} (m ² g ⁻¹)
1	372 ± 5	0,238	0,119	258	114
5	367 ± 5	0,280	0,113	245	118
7	358 ± 5	0,277	0,109	238	120
10	340 ± 5	0,245	0,104	227	113

En las Figura 3.8 y Figura 3.9 se muestran las isothermas de adsorción de los catalizadores sintetizados, en las que todas las isothermas mostraron un comportamiento similar a las nanoesferas de carbono sintetizadas con una razón R/F = 0,52 analizadas previamente en la Figura 3.1, menos los nanotubos de carbono de pared múltiples-Ru. Las isothermas de adsorción son de tipo Ib, con la forma del tipo II para valores de presiones relativas superiores a 0,9, lo que implica que el material es micro- y macroporoso principalmente, ya que la franja correspondiente a los mesoporos es prácticamente horizontal, según la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) y el Informe Técnico de la IUPAC (2015) [4–6]. Se vuelve a apreciar que las isothermas de desorción a bajas presiones no cierran, como ocurría en el caso de las nanoesferas de carbono pirolizadas, lo que implica que se produjo la histéresis a baja presión y el tipo de histéresis se podría clasificar de nuevo dentro del tipo H4 [5]. La forma de la isoterma del catalizador nanotubos de carbono de pared múltiple-Ru tiene características de la isoterma de tipo III y tipo IVb.

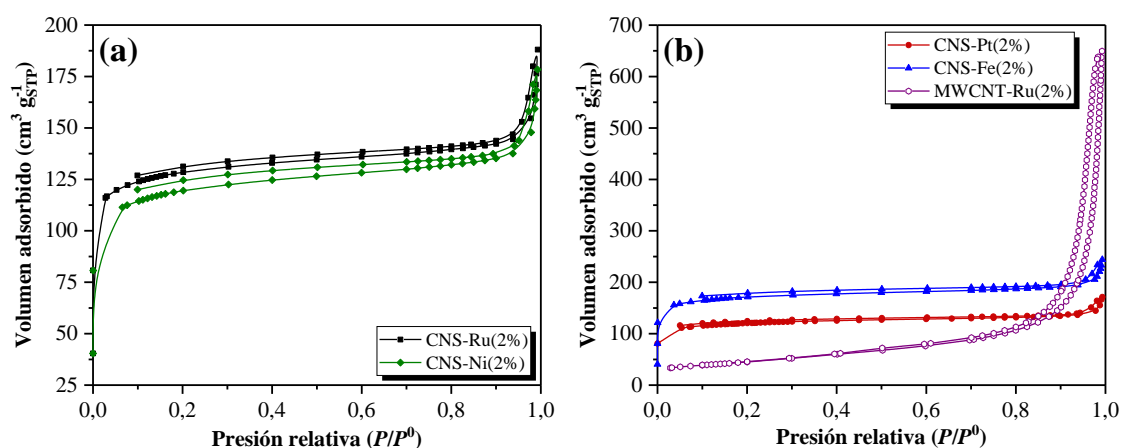


Figura 3.8. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de los catalizadores sintetizados: a) CNS-Ru y CNS-Ni, b) CNS-Pt, CNS-Fe y MWCNT-Ru.

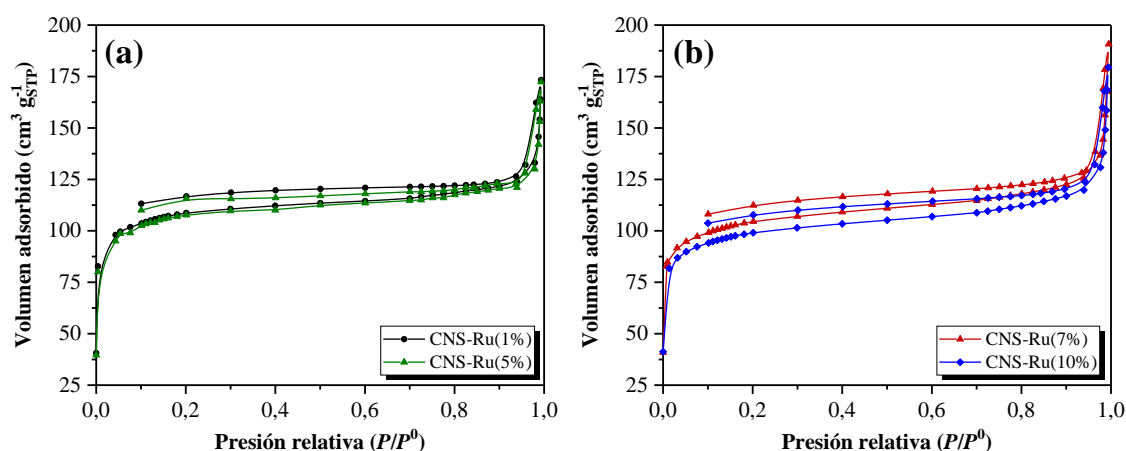


Figura 3.9. Isothermas de adsorción/desorción de N_2 de los catalizadores sintetizados con diferente porcentaje metálico de Ru: 1, 5, 7 y 10%.

3.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura 3.10a se muestran los difractogramas de las nanoesferas funcionalizadas y de los catalizadores sintetizados, con diferentes metales al 2% en masa y con diferente porcentaje metálico de Ru, Figura 3.10b. De estas nanoesferas de carbono funcionalizadas presentaron el mismo comportamiento que las nanoesferas de carbono, comentadas previamente. Ninguna fase cristalina de carbono destacaba con elevada puntuación según la base de datos del programa ICDD-PDF-4+ 2019 High Score Plus 4.7, lo que puede ser atribuible a la temperatura de tratamiento de la pirólisis a 430 °C, principalmente. De la muestra de catalizador CNS-Ru(2%) se encontraron coincidencias con el Ru ICDD: 04-003-0364, y que se trata de Ru con un sistema cristalino hexagonal. Este cristal tuvo situados sus picos con mayor intensidad en orden decreciente en los valores de ángulo 2θ de 43,98; 38,35; 42,14°, cuyos planos con índices de Miller fueron (101), (100) y (002), respectivamente. Cabe destacar que estas coincidencias se confirmaron con picos más intensos cuando el porcentaje en Ru fue mayor, como fue el análisis realizado a los catalizadores con diferente carga de Ru. En el catalizador de Ru al 10% en masa, aparte de los tres picos citados, se observaron muy claramente los siguientes picos: 58,28; 69,35; 78,31; 84,60; 85,86°, que correspondieron a los índices de Miller que aparecieron en la Figura 3.10b identificados: (102), (110), (103), (112) y (201), respectivamente. El tamaño de cristal de las partículas de Ru se determinó mediante la ecuación de Scherrer (ecuación (2.3)) y tuvo un valor de 13 nm. Este resultado estuvo en concordancia con los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, en la que se apreciaron manchas del mismo orden de magnitud que las obtenidas con esta técnica.

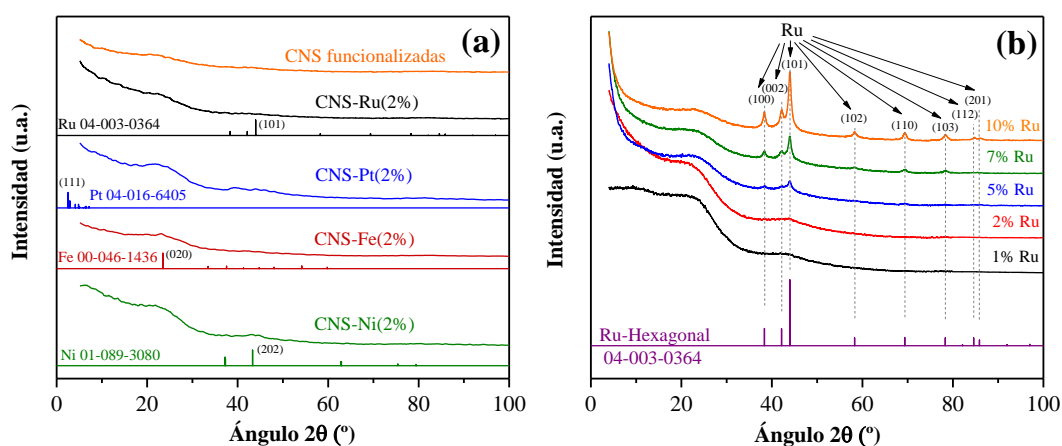


Figura 3.10. Difractogramas de los catalizadores: a) 2% en metal CNS-Ru, CNS-Pt, CNS-Fe y CNS-Ni y b) CNS-Ru con diferentes porcentajes metálicos de Ru.

Del catalizador CNS-Pt(2%), Figura 3.10a, se encontró en la base de datos que el que mejor elemento que coincidía era el Pt correspondiente a la ficha ICDD: 04-016-6405, que tiene un sistema cristalino cúbico. De este, aunque su máximo se situaba en 2,53° (111),

dado que el análisis de difracción de rayos X se efectuaba a partir de un ángulo 2θ de 5° la coincidencia principal venía formulada por los ángulos de valor: $5,06^\circ$; $6,37^\circ$; $6,53^\circ$; $7,16^\circ$, con índices de Miller de (222), (331), (420), (422), respectivamente.

El catalizador CNS-Fe(2%) mostró una coincidencia según la base de datos del programa con el Fe de ficha ICDD: 00-046-1436, con una forma cristalina ortorrómbica. Este elemento tiene su máximo en el ángulo $23,50^\circ$ (020), seguido en intensidades decrecientes por los ángulos: $54,16^\circ$ (402), $37,56^\circ$ (130) y $33,46^\circ$ (202), Figura 3.10a.

El catalizador de CNS-Ni(2%) también se pudo comparar con uno de la base de datos. Este fue el ICDD: 01-089-3080 con un sistema cristalino romboédrico. Su máximo de intensidad se encontraba a $43,29^\circ$ (202), seguido de los ángulos por orden decreciente: $62,92^\circ$ (024), $62,84^\circ$ (220) y $75,41^\circ$ (223), Figura 3.10a.

En los catalizadores con diferentes metales y el de Ru con porcentajes menores al 5% en masa se observó que los picos de los difractogramas comparados con los picos de los difractogramas de las fichas de los elementos puros no eran del todo coincidentes visualmente porque la señal estaba muy atenuada, por eso se utilizaba el programa de comparación de la base de datos. Sin embargo, como ha quedado demostrado para el caso del Ru, un aumento en el porcentaje del metal intensificó los picos del difractograma correspondiente, siendo más notables aquellos que en la ficha del componente puro tenían una señal con mayor intensidad. El hecho de que no se pueda distinguir visualmente comparando ambos difractogramas (el de la muestra de catalizador con el de su elemento metálico puro correspondiente) significa dos posibles interpretaciones: el contenido en masa es bajo y existe una alta dispersión de la especie activa [20].

3.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE TRANSMISIÓN

La morfología esférica y la presencia de los diferentes metales se confirmó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en las muestras: CNS-Ru(2%), CNS-Pt(2%), CNS-Fe(2%) y CNS-Ni(2%). Mediante estos análisis se corroboró el intervalo de tamaños analizados de las nanoesferas de carbono pirolizadas y analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) se analizaron las manchas negras sobre las nanoesferas y se comprobó que efectivamente se trataba de los metales impregnados y reducidos sobre ellas. En la Figura 3.11 se muestran las imágenes TEM del catalizador de CNS-Ru(2%). Las imágenes del resto de catalizadores fueron similares, también con manchas negras sobre las nanoesferas de carbono.

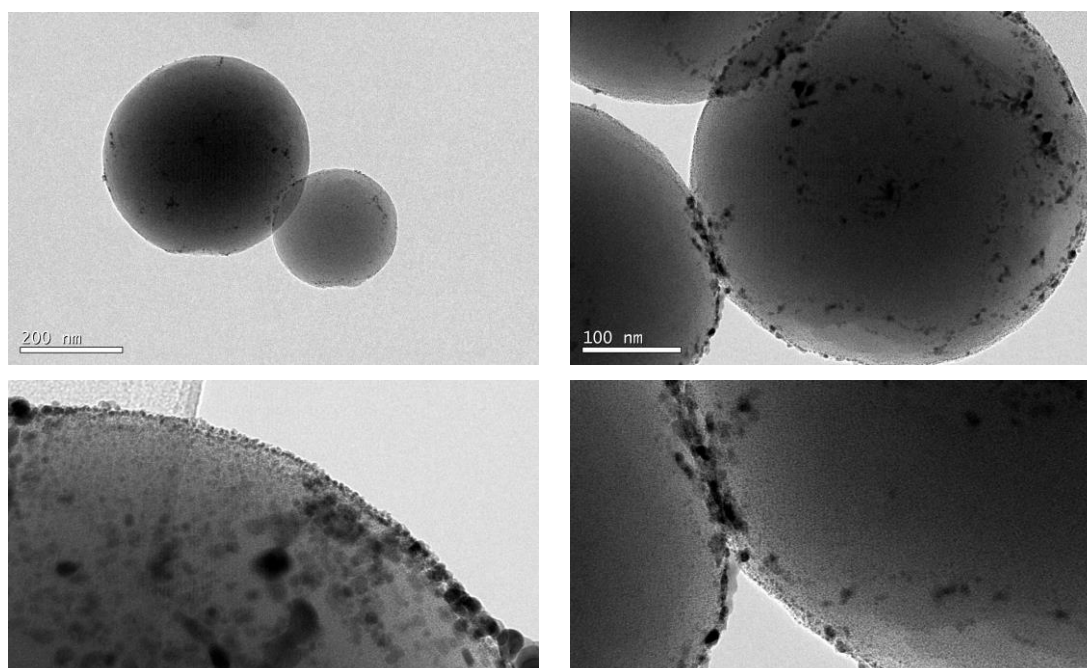


Figura 3.11. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del catalizador CNS-Ru(2%).

3.2.4. TERMOGRAVIMETRÍA

La termogravimetría se realizó con el objetivo de comprobar si los catalizadores sintetizados iban a ser estables a la temperatura de degradación de los contaminantes seleccionados, Figura 3.12. Las nanoesferas de carbono funcionalizadas presentaron menor estabilidad que el resto de catalizadores, Figura 3.12a, degradándose a 1000 °C el 55,84% del material, mientras que el resto de catalizadores presentaron degradaciones comprendidas entre 35,41 (CNS-Ru(2%)) y 37,88% (CNS-Ni(2%)). Además, las nanoesferas de carbono funcionalizadas sufrieron un descenso acusado de estabilidad a partir de 156 °C, mientras que los catalizadores a 200 °C perdían como máximo un 5% de su masa.

En cuanto a la estabilidad de los catalizadores de Ru con diferente porcentaje metálico, Figura 3.12b, se observó que, excepto el catalizador CNS-Ru(2%), que fue el más estable a 1000 °C, el resto mostró una estabilidad creciente en función de su contenido en Ru, siendo la degradación a 1000 °C del CNS-Ru(1%) de un 42,54% y la del CNS-Ru(10%) de 39,14%.

Todos los catalizadores mostraron tendencias de curva similares, lo que implica que, a pesar de contener diferentes porcentajes metálicos de Ru o diferentes metales, la estabilidad de los mismos no venía determinado tanto por el metal que contuvieran como fase activa, si no por el soporte sobre el que estaban anclados.

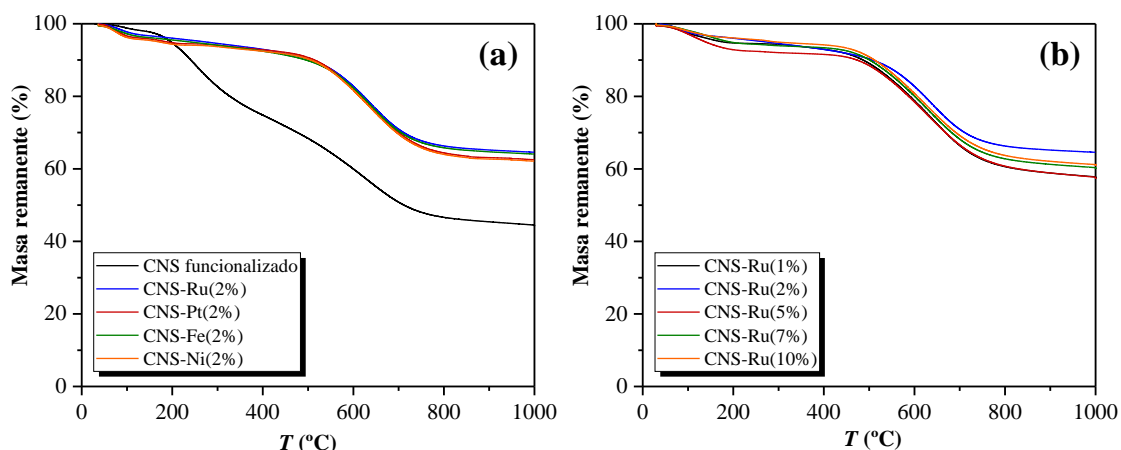


Figura 3.12. Análisis termogravimétrico de: a) nanoesferas de carbono funcionalizadas y catalizadores de diferentes metales, y b) catalizador CNS-Ru con diferente porcentaje metálico de Ru.

3.2.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Se analizaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier las nanoesferas de carbono funcionalizadas y los catalizadores que contenían diferente fase activa, Figura 3.13a; así como los catalizadores de diferente carga de Ru, Figura 3.13b, en las cuales no se apreciaron diferencias notables en cuanto a las bandas que aparecieron en todas ellas, que fueron las mismas que las que se estudiaron para el caso de las nanoesferas de carbono con diferentes razones R/F.

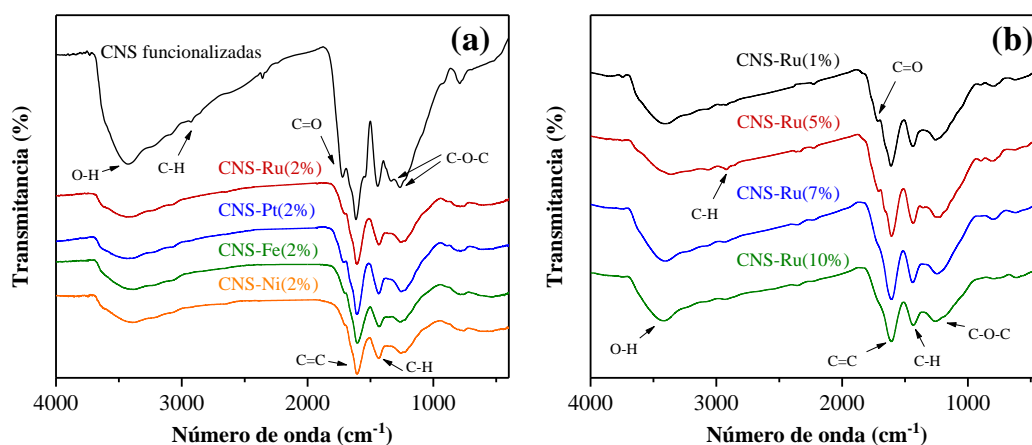


Figura 3.13. Espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de las muestras: a) nanoesferas funcionalizadas y CNS-Ru, Pt, Fe y Ni y b) CNS-Ru con diferente porcentaje metálico de Ru.

3.2.6. DETERMINACIÓN DEL PUNTO ISOELÉCTRICO

A pesar de la dificultad para moler las muestras de catalizadores en el intervalo de aplicación de esta técnica (entre 10 y 20 μm) debido a la fuerte compactación del material al ser sometido a la presión de la macilla del mortero, se determinó el punto isoeléctrico a

partir de la representación del potencial zeta en mV frente a valores de pH en el eje de abscisas para los catalizadores con diferente metal como fase activa y se obtuvieron los valores de la Tabla 3.7. Por tanto, todos ellos presentaron un carácter ácido.

Tabla 3.7. Punto isoeléctrico para los catalizadores sintetizados con diferente metal.

Catalizador	Punto isoeléctrico (pH)
CNS-Ru(2%)	2,9
CNS-Pt(2%)	2,7
CNS-Fe(2%)	3,4
CNS-Ni(2%)	3,6

3.2.7. ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

Se realizó el análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar el estado de oxidación del Ru en este material. Como en cualquier sistema, primero se realizó la identificación de carbono y oxígeno en el espectro general, Figura 3.14: de las transiciones Auger (C_{KLL} y O_{KLL}), las cuales desplazan su posición en el espectro al utilizar diferentes fuentes de rayos X; y de los fenómenos fotoeléctricos O 1s, C 1s, que suelen aparecer siempre en todos los espectros. A continuación, se siguió con los demás picos intensos y sus transiciones Auger (Ru 3p y Ru 3d y N 1s). En espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, por lo general, se analiza el pico más intenso de cada elemento que se encuentre en el espectro, sobre los que se adquirieron los espectros de alta resolución, Figura 3.15. Sin embargo, el problema con esta muestra fue que el pico más intenso de rutenio, el Ru 3d [21] apareció en la región del C 1s, lo que hacía más compleja la deconvolución por el solapamiento. Al coincidir, más o menos, ambas regiones, se utilizó solo la ventana del C 1s para englobar los dos elementos, el C y el Ru [22].

El pico de C 1s se encontró a un valor de energía de enlace de 284,8 eV [23]. El pico principal de Ru fue el Ru 3d, que consta del pico Ru $3d_{5/2}$ a 278,9 eV y Ru $3d_{3/2}$ a 284,07 eV, con una diferencia de energía de enlace entre ellos de 4,17 eV y una relación de áreas entre ellos de 2/3. Los picos 1 y 2 corresponden a los picos Ru $3d_{5/2}$ y Ru $3d_{3/2}$ del Ru elemental (Ru(0)), Figura 3.15c, [19,24]. El pico de RuO₂ (Ru(IV)), picos 3 y 4 en Figura 3.15c a 281,16 eV [23], presentan un satélite asociado a una energía de enlace de entre 0,9 y 1,7 eV mayor, que son los picos 5 y 6. El pico localizado a 282,3 eV podría asignarse a RuO₃ [25], pero este compuesto no existe en fase estable en superficie [26–28], por lo que ese hombro que sale en RuO₂ podría asociarse a un plasmón o bien a un satélite debido a los efectos de estado final [23]. Los picos 7 y 8 a 283,41 eV se asignaron al RuOH (Ru(I)) [29]. Por tanto, del análisis de la deconvolución del pico C 1s englobando el Ru 3d se podría concluir que el porcentaje de especies de Ru que contribuyeron al área total del pico, normalizadas sobre el Ru fue el siguiente: 8,3% Ru(0), 46,5% Ru(IV) y 45,2% Ru(I), pero, sin embargo, este peso atómico no es el peso de cada especie en la muestra, solo da una idea de cuál es la predominante y cuáles no.

Los picos 9 al 12 en la Figura 3.15c correspondieron al C 1s. En el espectro de O 1s, Figura 3.15d, se muestran los picos identificados con sus especies y áreas asociadas, respectivamente.

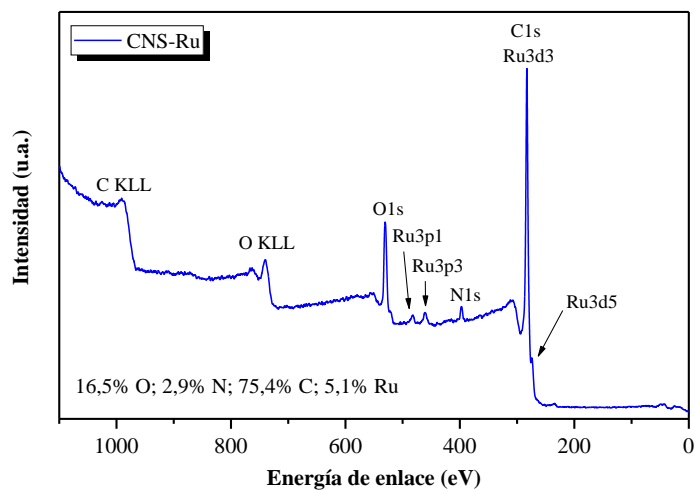


Figura 3.14. Espectro fotoelectrónico de rayos X (XPS) general de la muestra de catalizador CNS-Ru.

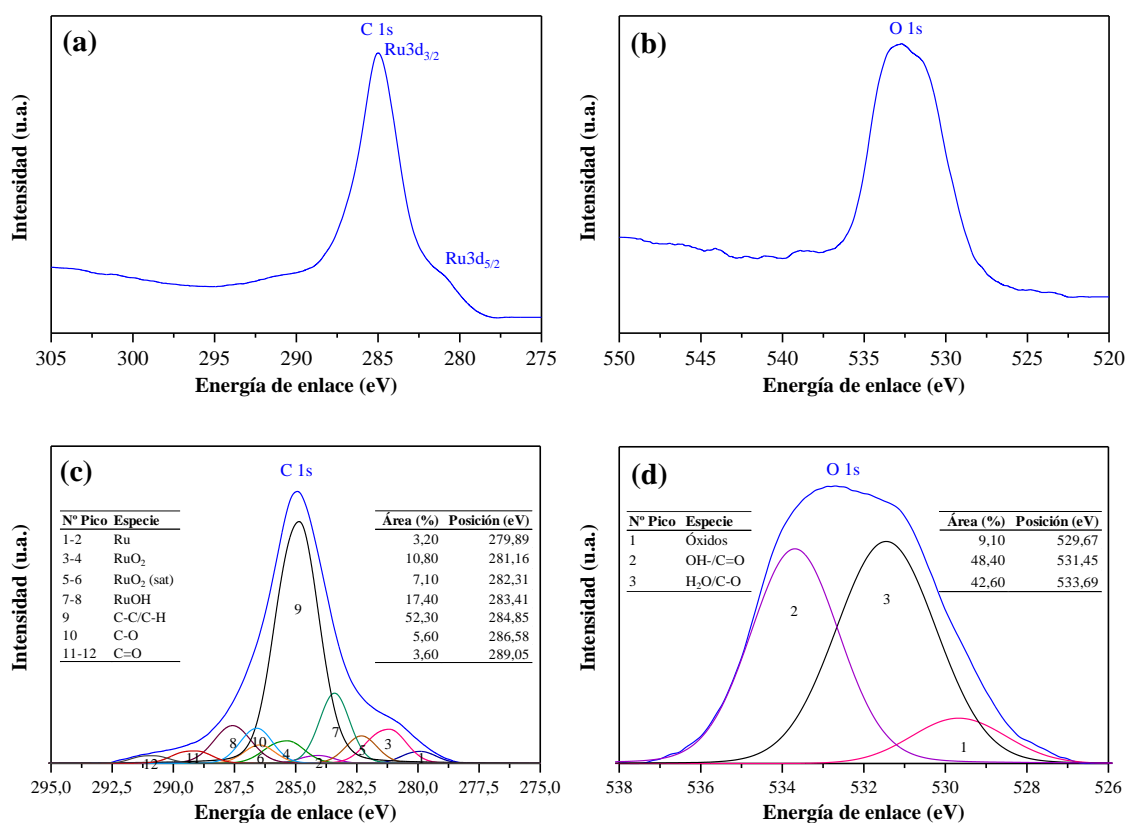


Figura 3.15. Espectros XPS: (a), (b) C 1s, O 1s de alta resolución con corrección de energía por desplazamiento químico y sustracción de satélites de rayos X; y (c), (d) C 1s, O 1s de alta resolución con la deconvolución de picos.

3.2.8. ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental de los catalizadores con diferente metal al 2% en masa se muestra en la Tabla 3.8 mostrando valores muy similares en el contenido en C y prácticamente idénticos en el contenido en H y N. Por lo que se constata que el contenido en carbono no depende del metal que contiene el catalizador, sino de otros factores como se expuso anteriormente para las nanoesferas de carbono pirolizadas.

Tabla 3.8. Microanálisis elemental de los catalizadores con diferente metal al 2% en masa.

Catalizador	%C	%H	%N
CNS-Ru(2%)	69,50-70,95	2,78-2,96	2,76-3,51
CNS-Pt(2%)	68,13	3,10	3,34
CNS-Fe(2%)	63,03	3,10	3,43
CNS-Ni(2%)	65,98	3,39	3,16

3.2.9. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) permitió determinar el contenido en la fase activa en los catalizadores. Los resultados se muestran en la Tabla 3.9. Se puede observar que los resultados obtenidos tras la síntesis se asemejan bastante a los porcentajes teóricos propuestos inicialmente para la síntesis. Por lo que se puede decir que la síntesis de los catalizadores se realizó correctamente.

Tabla 3.9. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Metal – fase activa	Contenido real (%)
CNS-Ru(2%)	Ru	1,95
CNS-Pt(2%)	Pt	2,05
CNS-Fe(2%)	Fe	2,07
CNS-Ni(2%)	Ni	2,03
CNS-Ru(1%)	Ru	0,97
CNS-Ru(5%)	Ru	4,86
CNS-Ru(7%)	Ru	6,93
CNS-Ru(10%)	Ru	10,2

3.3. DEGRADACIÓN EN DISCONTINUO DE BISFENOL A

Antes de seleccionar al bisfenol A (BPA) para el estudio de su degradación, se realizaron una serie de experimentos previos con la cafeína (CFN, compuesto modelo muy estudiado en nuestro laboratorio y del que se dispone de mucha información en cuanto a su degradación por varios procesos) con diferentes concentraciones iniciales (20 y 30 mg L⁻¹) y con distintas masas de catalizador para la oxidación húmeda catalítica (CWAO), así como también una reacción con el soporte catalítico de nanoesferas de carbono. Todas las reacciones se realizaron a 20 bar de presión de aire, 140 °C y 700 rpm,

Figura 3.16. Estos experimentos se realizaron solo a modo de estudio preliminar para confirmar que el catalizador CNS-Ru(2%) se podría utilizar para otros compuestos refractarios. Se observó que cuando se empleó una masa de catalizador de 500 mg para una concentración inicial de 20 mg L⁻¹ de cafeína se obtuvo una degradación del 97%, mientras que cuando se utilizó una masa de 200 mg de catalizador la degradación obtenida fue tan solo del 75%. Por tanto, este catalizador sintetizado a partir de nanoesferas de carbono y Ru podría emplearse para la degradación de compuestos refractarios.

Para determinar la actividad catalítica del catalizador CNS-Ru(2%) se recurrió a la degradación en régimen discontinuo de bisfenol A disuelto en agua ultrapura. Para ello en el primer artículo científico [1], tras realizar una extensa exposición de resultados de la caracterización del material se realizó primeramente una optimización de las variables de operación seleccionadas, se procedió a un estudio de la estabilidad y reutilización del catalizador con su correspondiente análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X del catalizador y se propuso un mecanismo de reacción para la degradación del bisfenol A. Para todos los experimentos la velocidad de agitación, N , se estableció en 700 rpm.

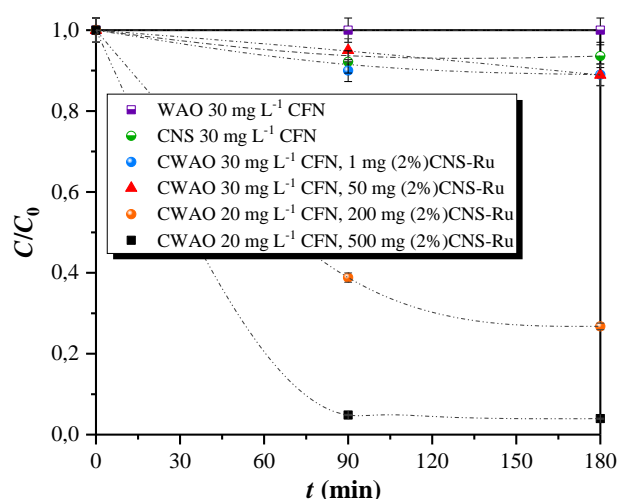


Figura 3.16. Degradación de cafeína (C/C_0) frente al tiempo de reacción para el proceso de WAO y CWAO con diferentes condiciones de reacción.

3.3.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Para la optimización de las variables de operación para la degradación del bisfenol A se realizaron una serie de experimentos preliminares para acotar en qué intervalo se estudiarían las variables de operación, que consistió principalmente en seleccionar la masa de catalizador para un intervalo de temperatura comprendido entre 120 y 150 °C. Por eso, se eligió empezar el estudio de temperatura con una masa de 200 mg de catalizador para el volumen de reactor de 100 mL. El procedimiento seguido tanto en este artículo [1] como para los demás [2,3] fue que: el valor óptimo que se extrajera de la optimización de una variable se utilizaba para la siguiente variable a estudiar. Las cinco variables que se

estudiaron se muestran en la Tabla 3.10, apareciendo en negrita en la parte izquierda la variable que se modificó en cada caso para la igualdad de valores del resto de parámetros. Todos los experimentos para el estudio de la influencia de las variables de operación se realizaron con un contenido de Ru en el catalizador del 2% en peso.

Tabla 3.10. Valores de las variables a optimizar para las reacciones CWAO de bisfenol A con CNS-Ru(2%) y valores del resto de variables.

Variable	Intervalo	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (bar)	[CNS-Ru] (g L ⁻¹)	[BPA] ₀ (mg L ⁻¹)	pH ₀
<i>T</i> (°C)	110 - 150	-	20	2,0	20	7
<i>P</i> (bar)	20 - 50	130	-	2,0	20	7
[CNS-Ru] (g L⁻¹)	0,5 - 3,0	130	20	-	20	7
[BPA]₀ (mg L⁻¹)	5 - 30	130	20	2,0	-	7
pH₀	3 - 8	130	20	2,0	20	-

Para la selección del valor óptimo de cada variable se estudió el valor de la velocidad inicial de reacción, r_0 (mmol L⁻¹ min⁻¹ en WAO y mmol min⁻¹ g_{Ru}⁻¹ en CWAO) mediante un ajuste de la curva de concentración molar de bisfenol A, C_{BPA} (M), frente al tiempo, t (min), a un polinomio de orden 4, teniendo en cuenta la masa de catalizador, W (g), el volumen de la mezcla reaccionante, V (L), y la fracción másica del Ru en el catalizador, w_{Ru} , según la ecuación (2.1) para WAO y (1.6) para CWAO.

$$r_0 = \left(-\frac{dC_{\text{BPA}}}{dt} \right)_{t=0} 1000 \quad (3.1)$$

$$r_0 = \frac{\left(-\frac{dC_{\text{BPA}}}{dt} \right)_{t=0} 1000}{\left(\frac{W}{V} \right)^{w_{\text{Ru}}}} \quad (3.2)$$

La primera variable que se estudió fue la temperatura en el intervalo de 110 a 150 °C, Figura 3.17a. Se puede observar que la temperatura de reacción tiene un efecto muy pronunciado en la degradación de bisfenol A (BPA) en presencia del catalizador CNS-Ru. La eliminación del BPA superior al 98% se alcanzó a 90 min de tiempo de reacción, a partir de valores de temperatura de 130 °C. Por el contrario, para el proceso no catalítico WAO, ni con la temperatura más alta de 150 °C se obtuvo la degradación alcanzada en el proceso de CWAO, ya que para un tiempo de 180 min de reacción la degradación de BPA fue del 50%. Además, se calculó la energía de activación de ambos procesos, siendo 37,2 kJ mol⁻¹ para la reacción de WAO y 24,5 kJ mol⁻¹ para el proceso catalítico, CWAO. La velocidad inicial de reacción aumentó con la temperatura en ambos procesos con valores: para el proceso de WAO desde 6,26 10⁻⁵ mmol L⁻¹ min⁻¹ para 110 °C a 22,1 10⁻⁵ mmol L⁻¹ min⁻¹ para 150 °C, mientras que para el proceso de CWAO desde 2,38 10⁻² mmol min⁻¹ g_{Ru}⁻¹ para 110 °C a 4,95 10⁻² mmol min⁻¹ g_{Ru}⁻¹ para 150 °C. Esto

implica que las temperaturas de reacción más altas condujeron a una mayor producción de radicales libres, responsables del inicio de la reacción de oxidación [30].

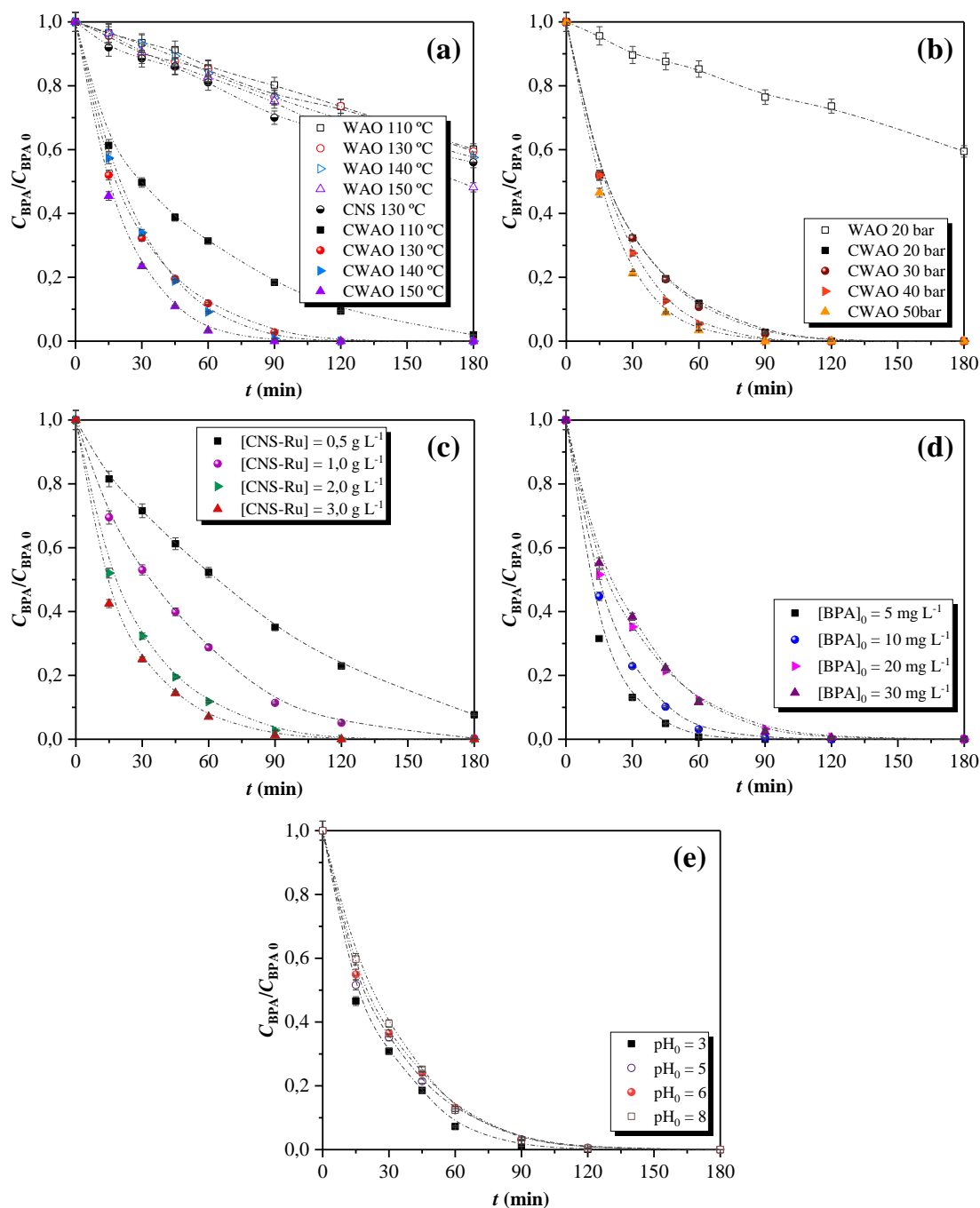


Figura 3.17. Degradación de bisfenol A (C/C_0) frente a tiempo de reacción: a) Influencia de la temperatura ($P = 20$ bar, $[BPA]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 2,0$ g L⁻¹); (b) Influencia de la presión ($T = 130$ °C, $[BPA]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 2,0$ g L⁻¹); (c) Influencia del catalizador ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[BPA]_0 = 20$ mg L⁻¹); (d) Influencia de la concentración inicial de BPA ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[CNS-Ru] = 2,0$ g L⁻¹); (e) Influencia del pH inicial ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[BPA]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 2,0$ g L⁻¹).

El test de ecotoxicidad después de 5 min de exposición con la bacteria *Vibrio Fischeri* a diferentes temperaturas reveló que las temperaturas que más disminuían la toxicidad eran la de 130 °C y 150 °C respecto al valor inicial de toxicidad, mientras que a 110 °C el valor aumentó hasta un valor de 11,11 unidades de toxicidad (UT), lo que puede deberse a la formación de productos de oxidación de cadena corta mostrando más toxicidad que el compuesto de partida. Por todo esto, se seleccionó como temperatura óptima la de 130 °C. A esta temperatura se realizó una prueba adicional con las nanoesferas de carbono con el mismo tratamiento que el catalizador, pero sin el metal, para analizar cuánto adsorbía este material a esa temperatura, quedando en el intervalo de las degradaciones obtenidas en el proceso no catalítico, WAO, Figura 3.17a.

La formación de radicales libres depende en gran medida de la concentración de oxígeno disuelto en el medio de reacción, que depende de la presión de oxígeno [31]. Por eso, se realizaron experimentos variando la presión en el intervalo de 20 a 50 bar a la temperatura óptima seleccionada previamente e igualdad del resto de condiciones con respecto a los experimentos de temperatura, Tabla 3.10 y Figura 3.17b. De la realización de los experimentos y su representación se observó que la presión tuvo menos influencia que la temperatura, aunque se pudo apreciar que los tiempos a los que se produjo mayor diferencia fueron del minuto 15 al 60. Dado que un aumento de la presión de trabajo supondría un aumento del inmovilizado por el requerimiento de mayores espesores de acero para soportar la presión y mayores costes de operación, se eligió como presión óptima 20 bar.

La influencia de la concentración de catalizador se muestra en la Figura 3.17c. Se probaron masas de catalizador comprendidas entre 50 y 300 mg para un mismo volumen de disolución de 100 mL, Tabla 3.10. Para el mismo volumen, la degradación de bisfenol A fue más rápida para el caso de mayor concentración de catalizador CNS-Ru. Sin embargo, se observó que la velocidad inicial de reacción disminuyó al aumentar la masa del mismo desde un valor de $0,101 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ru}}^{-1}$ para una masa de 50 mg de CNS-Ru hasta un valor de $0,062 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ru}}^{-1}$ para una masa de 300 mg de CNS-Ru, lo que se asocia a un mecanismo de radicales libres para la reacción [32]. Se eligió como óptima la concentración de catalizador CNS-Ru con valor de $2,0 \text{ g L}^{-1}$, ya que fue el primer valor que alcanzó una degradación superior al 98% a un tiempo de 90 min. Menor masa de catalizador no conseguiría una degradación tan alta y un valor superior al seleccionado conseguiría mejorar, pero solo un 1% adicional para el tiempo de 90 min. Cabe destacar que el salto que se produce en la degradación conforme aumenta la masa de catalizador no es proporcional, es decir, la diferencia de degradación de bisfenol A para una diferencia de concentración de CNS-Ru entre $0,5 \text{ g L}^{-1}$ y $1,0 \text{ g L}^{-1}$, no es la misma que la que se produce entre $1,0 \text{ g L}^{-1}$ y $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de catalizador CNS-Ru, siendo el incremento de concentración en ambos casos el doble. Esto implica que el catalizador tiene un máximo óptimo para la degradación del bisfenol A a partir del cual un aumento mayor en la concentración del catalizador no aumenta la degradación del compuesto, y debe ser un valor próximo al

óptimo, porque a partir de este valor la diferencia entre las líneas de degradación es cada vez menor.

Otra variable que se estudió fue la concentración inicial de bisfenol A para las reacciones de CWAO, Tabla 3.10 y Figura 3.17d, con valores comprendidos entre los 5 mg L^{-1} y 30 mg L^{-1} . La velocidad de degradación aumentó para valores menores de concentración, dado que una misma masa de catalizador tiene que degradar menos moléculas de bisfenol A. Finalmente, se eligió una concentración de 20 mg L^{-1} para estudios posteriores a efectos de comparación con los resultados de degradación de otros compuestos.

La última variable estudiada fue el pH inicial de la disolución entre 3 y 8 para analizar posibles interacciones entre las cargas en el medio debido a los H^+ y las del propio catalizador CNS-Ru (con un punto isoeléctrico de 2,9). Este acondicionamiento de pH se realizó mediante disoluciones de NaOH y HCl. Los valores de pH seleccionados para el estudio estaban comprendidos entre 3 y 8, Tabla 3.10. El valor de pH de la disolución de bisfenol A en agua ultrapura era de 6,3, por lo que este sería el valor de pH natural de estas disoluciones. En la Figura 3.17e se observa que esta es la variable que menos influencia tuvo en el medio. Una tendencia clara se apreció: cuanto menor valor de pH inicial mayor fue la degradación de bisfenol A, dentro de estas diferencias de degradación mínimas. Se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier a los catalizadores empleados después de las reacciones a diferente pH inicial y no se observaron diferencias significativas en ellos respecto al catalizador de partida, por lo que esta variable no modificó los grupos superficiales del catalizador. Dado que pretratar grandes cantidades de corrientes acuosas antes de su entrada al reactor aumentan los costes de operación se decidió trabajar en los experimentos posteriores al pH natural que daba la disolución del compuesto bisfenol A en agua ultrapura.

Con fines comparativos se realizó la degradación de bisfenol A en agua ultrapura con un catalizador de carbón activado comercial, AC-Ru con un 5% de Ru, en las condiciones óptimas seleccionadas para el catalizador CNS-Ru(2%) ($T = 130^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 2,0 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = \text{natural}$). El resultado de esta degradación fue tan solo 95 % en 90 min, lo que da a entender que el soporte de las nanoesferas de carbono juega un papel clave en el poder catalítico del catalizador, ya que encima tenía menor carga metálica de fase activa el sintetizado en el laboratorio.

3.3.2. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR Y REUTILIZACIÓN

Cuando un proceso se quiere implantar a escala industrial, como es el caso del catalizador CNS-Ru, la vida útil del catalizador es un factor decisivo para la economía del proceso, por lo que la reutilización del mismo es muy importante para la aplicación práctica del catalizador en el tratamiento de aguas [33]. Por este motivo, se reutilizó el catalizador a las condiciones óptimas seleccionadas previamente: $T = 130^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$,

$[BPA]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[CNS-Ru] = 2,0 \text{ g L}^{-1}$ y $pH_0 = \text{natural}$. Para ello, el catalizador recuperado del efluente de reacción, se lavó con agua ultrapura repetidas veces y se dejó secar durante una noche a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, para posteriormente ser reutilizado en una reacción a las mismas condiciones de operación. El proceso se repitió hasta completar dos ciclos de reúso (3 reacciones en total).

La degradación de bisfenol A en agua ultrapura resultante de este experimento de estabilidad se muestra en la Figura 3.18. A 90 min se obtuvo la misma degradación cuando se reutilizó el catalizador CNS-Ru(2%), evidenciando su alta estabilidad para la degradación de este compuesto.

Una vez utilizados los catalizadores, fueron sometidos a diferentes técnicas de caracterización: espectroscopía de fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, fisisorción de N_2 , espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, termogravimetría y microanálisis elemental. El análisis por espectroscopía de fluorescencia de rayos X se realizó para determinar el estado de oxidación del Ru en el catalizador después de la reutilización del mismo. En la Figura 3.19 se muestra el espectro XPS general de los catalizadores CNS-Ru después del 1^{er} reúso y después del 2^o reúso, mientras que en la Figura 3.20 se encuentran los espectros del C 1s y O 1s de ambos catalizadores.

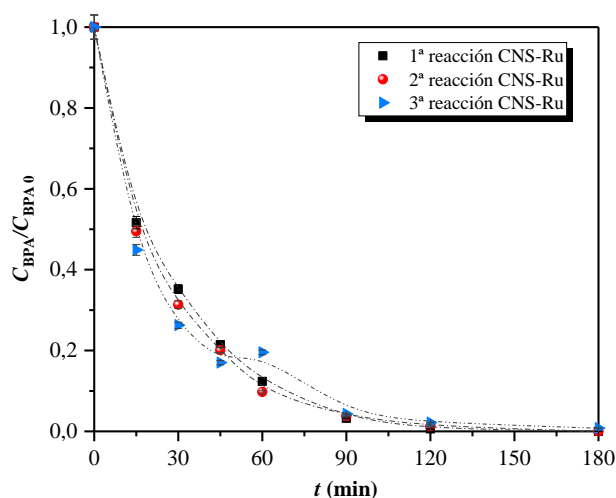


Figura 3.18. Reutilización del catalizador CNS-Ru(2%) para la degradación de bisfenol A en tres reacciones en serie ($T = 130^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $[BPA]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[CNS-Ru] = 2,0 \text{ g L}^{-1}$ y $pH_0 = \text{natural}$).

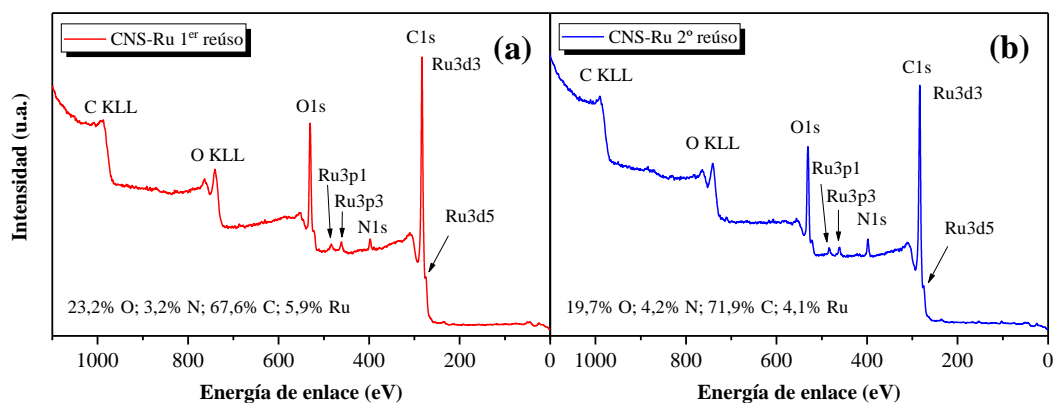


Figura 3.19. Espectro XPS general de los catalizadores CNS-Ru(2%): (a) después del 1^{er} y (b) después del 2^o reuso.

La asignación de las especies a cada uno de los picos en la Figura 3.19 se siguió de la misma forma que para el catalizador fresco sin utilizar, comentado anteriormente en la sección 3.2.7. Procediendo de la misma forma que para el caso del catalizador fresco, se pudo conocer el porcentaje de áreas de las especies de Ru en el caso del catalizador después del 1^{er} reuso: 5% Ru(0), 52% Ru(IV) y 43% Ru(I), Figura 3.20b.

Para el caso del catalizador después del 2^o reuso los porcentajes de áreas que se encontraron fueron: 5,9% Ru(0), 52,8% Ru(IV) y 41,3% Ru(I), Figura 3.20f. Esto reflejó que después del reuso la cantidad de Ru(0) junto con Ru (I) disminuyeron, frente al Ru (IV) que aumentó, comparando estos porcentajes con los del catalizador sin utilizar de la sección 3.2.7. Con los espectros del O 1s se observaron que los óxidos aumentaron notablemente respecto a su valor en el catalizador fresco, Figura 3.20d y Figura 3.20h.

Mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X se comprobó que el Ru no lixivió en las tres reacciones realizadas (análisis llevados a cabo sobre el efluente final). La observación mediante microscopía electrónica de transmisión permitió comprobar que la morfología del catalizador continuaba siendo esférica después de su reutilización. El análisis por fisisorción de N₂ exhibió que se produjo una reducción en la superficie específica calculada con la ecuación de BET, pero como se demostró en el estudio de estabilidad para las tres reacciones, esto no conllevó una desactivación del mismo. Este descenso en el área podría deberse a alguna especie polimérica depositada sobre el catalizador, como se pudo demostrar con los resultados obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X analizando el pico O 1s.

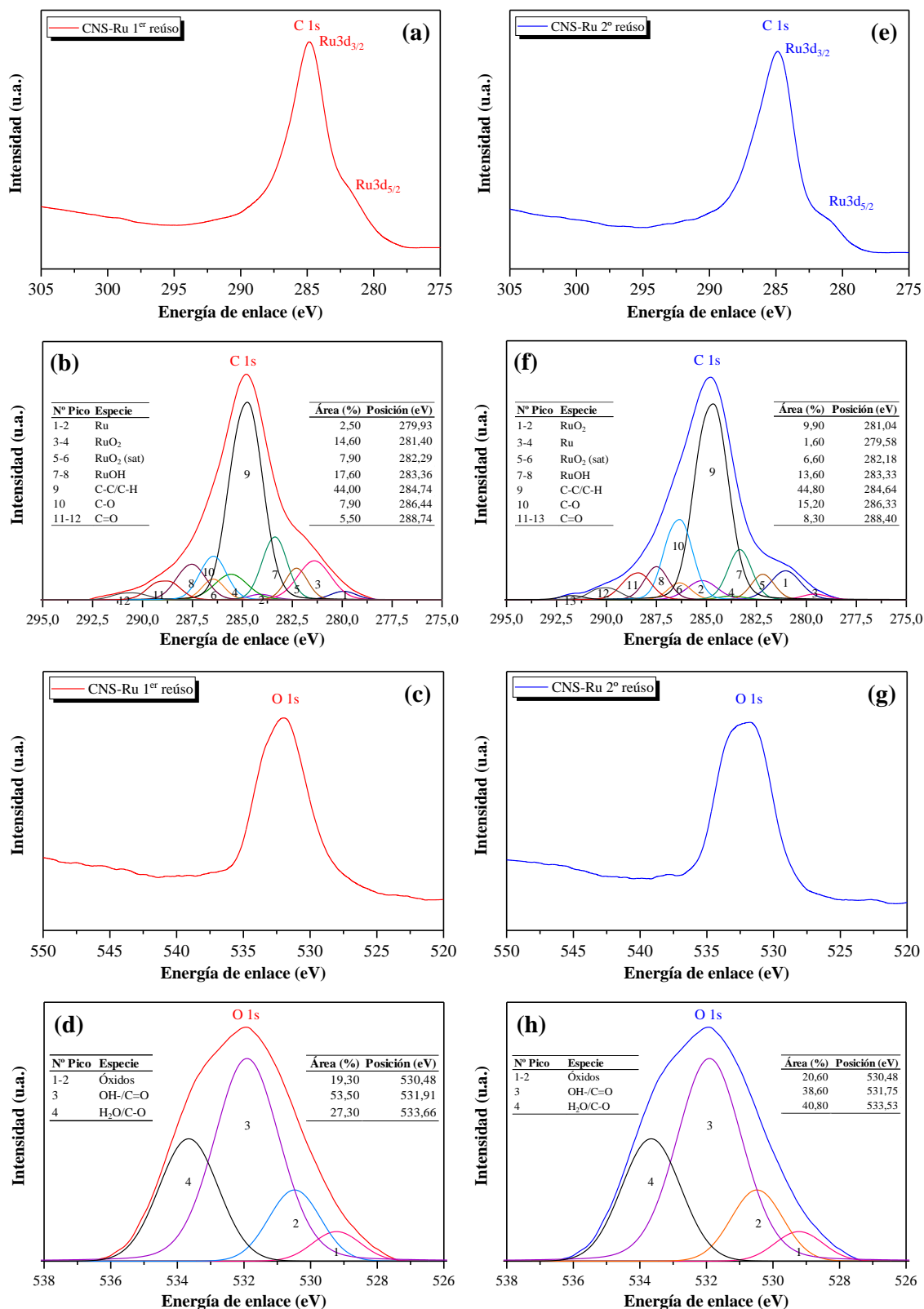


Figura 3.20. Espectros XPS: (a), (c) C 1s, O 1s de CNS-Ru después de 1^{er} reuso; (b), (d) C 1s, O 1s de alta resolución con la deconvolución de picos de CNS-Ru después de 1^{er} reuso; (e), (g) C 1s, O 1s de CNS-Ru después de 2^o reuso; (f), (h) C 1s, O 1s de alta resolución con la deconvolución de picos de CNS-Ru después de 2^o reuso.

Mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se determinaron que todos los catalizadores después del uso mostraron las mismas bandas, sin observar cambios apreciables en los grupos superficiales. La termogravimetría reveló que la estabilidad térmica del catalizador cambiaba a partir de 220 °C con respecto al CNS-Ru(2%) antes de ser utilizado. Sin embargo, las temperaturas de reacción de CWAO que se estaban estudiando no superaban nunca los 160 °C. Finalmente, el análisis elemental confirmó que la reacción no modificaba el contenido en carbono de forma significativa.

3.3.3. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE BISFENOL A

Para la determinación del mecanismo de reacción se utilizó la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas. Se analizaron las muestras correspondientes a los 30 y 90 min de la reacción de bisfenol A en agua ultrapura catalizada por CNS-Ru(2%) a las condiciones óptimas seleccionadas. El mecanismo propuesto se muestra en la Figura 3.21.

Diversos autores han demostrado la naturaleza electrofílica del radical hidroxilo sobre compuestos aromáticos como el fenol o la anilina [13,34]. Por lo tanto, se supone que la degradación del bisfenol A procede principalmente del ataque del grupo electrófilo •OH en el anillo aromático del bisfenol A. Este ataque se produce en posición orto debido a los efectos de orientación en los bifenoles sustituidos. Por lo que, el grupo activado dirige la reacción a la orientación orto- o para-, lo que implica la sustitución electrofílica del hidrógeno ubicado en las posiciones C2 o C4 con apertura del anillo aromático. En consecuencia, se produce un conjunto de reacciones (acoplamiento de radicales, fragmentación, sustitución y eliminación) que producen compuestos que contienen grupos fenólicos y quinonas como el butil octil ftalato, bis(2-etilhexil) ftalato, diisobutil ftalato o 2,4-di-terc-butilfenol y 1-metil-2-(1-metiletil) benceno. Tras varias reacciones de oxidación, todos estos productos intermedios podrían degradarse a moléculas de ácidos carboxílicos como el ácido hexadecanoico, el ácido fórmico, el ácido maleico, etc. En la bibliografía se han encontrado productos de transformación similares con derivados de escisión de anillos aromáticos, que también se encuentran habitualmente en la degradación del bisfenol A [35–37].

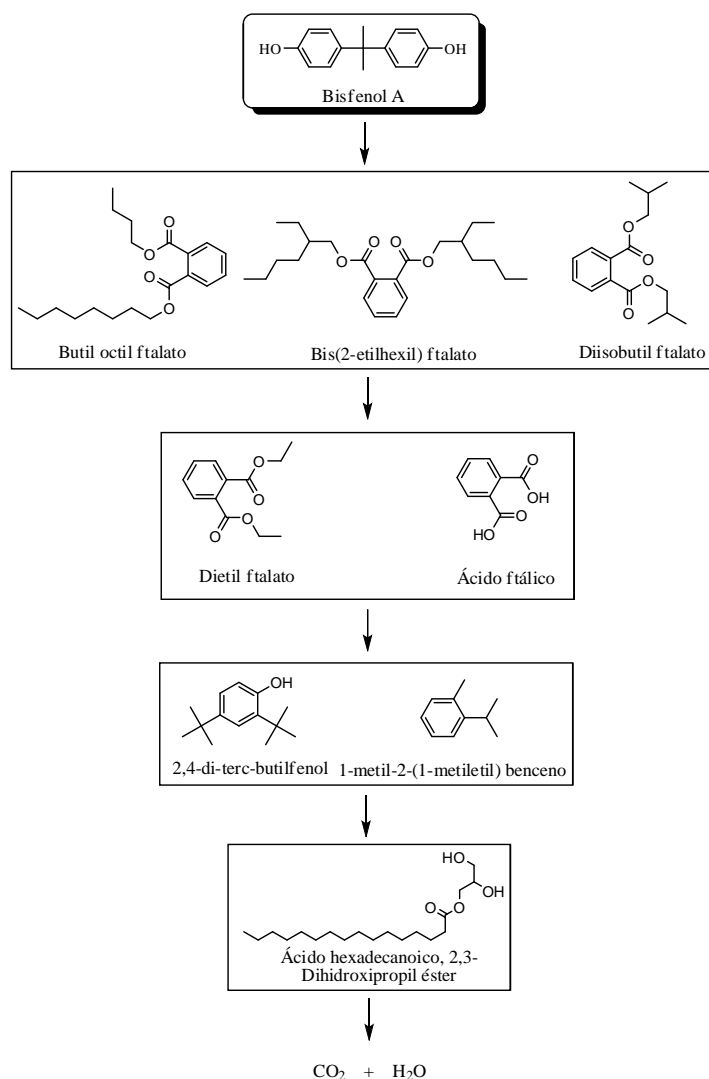


Figura 3.21. Mecanismo de degradación del bisfenol A empleando como catalizador CNS-Ru(2%).

3.4. DEGRADACIÓN EN DISCONTINUO DE CIPROFLOXACINA

Antes de seleccionar la ciprofloxacina (CPF), se realizaron una serie de experimentos con otros compuestos, también emergentes y preocupantes para el medio ambiente. Estos compuestos fueron: diclofenaco (DCF) y enrofloxacina (ENR). Sin embargo, no fueron seleccionados, para la degradación por CWAO porque a una temperatura de 130 °C y 20 bar de presión ambos compuestos se degradaron a un tiempo de 180 min de forma completa por oxidación húmeda (WAO), partiendo de una concentración inicial de 20 mg L⁻¹ con una velocidad de agitación de 700 rpm, Figura 3.22. Son compuestos objetivo de estudio aquellos que necesiten un catalizador para su degradación porque por WAO no se puedan degradar de forma íntegra en condiciones no muy severas. Además, el diclofenaco tenía problemas de precipitación a pH menores de 6, lo que implicaba un problema, dado que las reacciones catalíticas conducen a pH ácidos por la formación de ácidos de cadena corta.

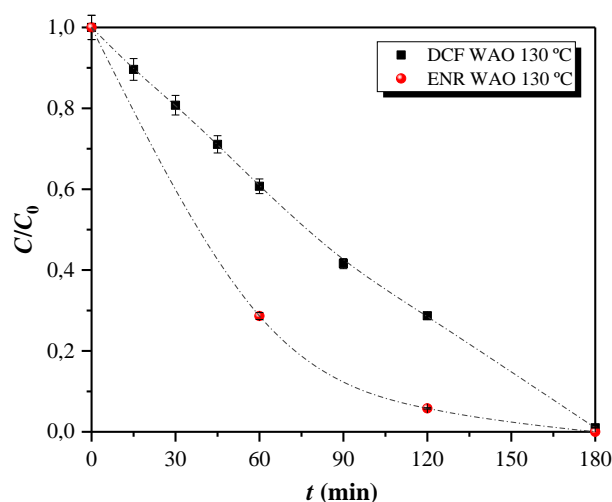


Figura 3.22. Degradación (C/C_0) frente a tiempo de reacción de diclofenaco (DCF) y enrofloxacina (ENR).

Al descartar estos dos compuestos modelo iniciales, se probó el grado de disolución real de compuestos emergentes y que se encontraban en la lista de observación de las Decisiones de Ejecución de 2015 y 2018 [38,39]: 17- β -estradiol (E2) y estrona (E1). En el estudio mediante CWAO que se pretendía abordar era necesario que la solubilidad fuera al menos de 30 mg L^{-1} . Sin embargo, la solubilidad del 17- β -estradiol (E2) es $3,6 \text{ mg L}^{-1}$ a 27 °C [40]. La estrona (E1) tenía una solubilidad de $0,76 \text{ g L}^{-1}$ a 20 °C según las bases de datos [41], pero en el laboratorio después de 4 h de tratamiento en el baño de ultrasonidos no se consiguió disolver bien 20 mg L^{-1} . Por último, se probó con la ciprofloxacina (CPF) disuelta en agua ultrapura, cuya solubilidad según la bibliografía es 30 g L^{-1} a 20 °C [42], y finalmente, este compuesto fue el elegido para el segundo artículo científico [2].

La experimentación presentada en este artículo científico [2] fue llevada a cabo en el IRCELyon trabajando conjuntamente con el CNRS y la Universidad Claude Bernard Lyon 1, excepto el análisis de espectrometría de masas, el estudio cinético y la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), que se realizó en la UCM. El principal problema que se tuvo en la realización de estos experimentos era que el reactor no tenía sistema de refrigeración y hubo que calcular mediante unos experimentos previos cuánto subiría la temperatura en función de la presión de trabajo que se deseara alcanzar y en función de la temperatura de consigna que se estableciera, ya que el incremento de temperatura no era igual si la temperatura de trabajo era 110 °C o 170 °C .

Este artículo científico tuvo como apartados: un breve recordatorio de la caracterización del soporte de nanoesferas de carbono y del catalizador CNS-Ru(2%) y la optimización de las variables de operación para trabajar en los mismos intervalos de tiempo de degradación que con el bisfenol A. Como aspecto a destacar se introdujo el estudio de diferentes porcentajes metálicos de Ru en el catalizador para la degradación de la ciprofloxacina en agua ultrapura. Se realizó de nuevo un estudio de estabilidad con hasta dos reusos del catalizador y el estudio principal que caracterizó a este artículo: un estudio

cinético con dos modelos potenciales. Finalmente, y para concluir el artículo se propusieron diferentes caminos de degradación para la ciprofloxacina a partir de los productos existentes a un tiempo de reacción de 180 min. En este caso la velocidad de agitación empleada fue 1300 rpm. La disolución de ciprofloxacina se realizó en agua ultrapura para todos los experimentos.

3.4.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Las variables que se seleccionaron fueron las mismas que para la degradación del bisfenol A: temperatura de reacción, presión del sistema, masa de catalizador empleada, concentración inicial de ciprofloxacina y pH inicial de la disolución teniendo en cuenta que los dos pK_a considerados de la ciprofloxacina más importantes fueron 6,09 y 8,74. Se realizaron una serie de experimentos previos para finalmente seleccionar el intervalo de valores para las variables de operación, Tabla 3.11. El reactor en este caso era de 300 mL, pero se utilizaba un volumen de reacción de 150 mL. Las masas de catalizador que se utilizaron fueron: 50, 75, 100 y 125 mg. Todos los experimentos para el estudio de la influencia de las variables de operación se realizaron con un contenido de Ru en el catalizador del 2% en peso.

Tabla 3.11. Valores de las variables a optimizar para las reacciones de oxidación húmeda catalítica de soluciones de ciprofloxacina con el catalizador CNS-Ru(2%) y valores del resto de variables.

Variable	Intervalo	T (°C)	P (bar)	[CNS-Ru] (g L ⁻¹)	[CPF] ₀ (mg L ⁻¹)	pH ₀
T (°C)	110 - 150	-	20	0,67	20	7
P (bar)	20 - 50	140	-	0,67	20	7
[CNS-Ru] (g L ⁻¹)	0,33 - 0,83	140	20	-	20	7
[CPF] ₀ (mg L ⁻¹)	5 - 30	140	20	0,67	-	7
pH ₀	3 - 8	140	20	0,67	20	-

A efectos de comparación se volvieron a estudiar los valores de las velocidades iniciales de reacción según las ecuaciones (2.1) y (1.6). (1.6). La novedad en este artículo con respecto al anterior es que la velocidad inicial de reacción del proceso de CWAO se calculó de dos formas para el caso del estudio de la temperatura (Figura 3.23a): según la ecuación (1.6), como en el caso anterior; y para poder comparar los órdenes de magnitud con la calculada del proceso WAO se calculó también según la ecuación (2.1), es decir, sin tener en cuenta la masa de catalizador. Así se pudo comprobar que la velocidad inicial de reacción del proceso catalizado era hasta dos órdenes de magnitud superior al proceso sin catalizador. Otro análisis destacado con respecto al artículo anterior fue la mejora en la determinación de la cantidad de lixiviado, utilizándose la espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) para las reacciones del estudio de variables de: temperatura, concentración de catalizador empleado y pH inicial. Con la temperatura se observó que el proceso de oxidación húmeda (WAO) a la temperatura máxima de 150 °C solo conseguía una degradación del 40% a 180 min, Figura 3.23a. En la

oxidación húmeda catalítica, la primera temperatura que consiguió una degradación superior a 99% fue 140 °C. Del análisis de espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo se pudo conocer el porcentaje de lixiviado de Ru a partir de la concentración de Ru lixiviado que se produjo respecto a la concentración de Ru alimentada inicial. Cabe destacar que estos valores de concentración de Ru lixiviado estuvieron en el límite de detección en varios casos como, por ejemplo: en el caso de las temperaturas de 110, 120 y 130 °C. No obstante, los valores de lixiviado del metal estuvieron en el intervalo encontrado en la bibliografía [43–45]. Dado que entre 140 y 150 °C el valor de menor consumo energético coincidió con el de menor lixiviado, se eligió 140 °C como temperatura óptima.

El intervalo de presiones seleccionadas volvió estar comprendido entre 20 y 50 bar y se volvió a confirmar que la presión no es una variable que afectara en gran medida a la degradación de la ciprofloxacina, pero sí implica unos grandes costes de inmovilizado por el requerimiento de espesores de acero en los equipos mayores, por lo que, dado que con 20 bar la degradación era superior a 99%, se seleccionó esta como óptima, Figura 3.23b.

En el estudio de la masa de catalizador, Figura 3.23c, se observó el mismo comportamiento que con el bisfenol A: el tiempo de degradación fue menor conforme la masa de catalizador empleada era mayor y mayores concentraciones de catalizador utilizado tenían menores velocidades iniciales de reacción. Debido a estos factores, ya que: la concentración de 0,67 g L⁻¹ de catalizador era la primera que permitió una degradación superior a 99% y el lixiviado producido con esta concentración era el de menor valor, se seleccionó este como óptimo.

Como era de esperar, un aumento en la concentración inicial de ciprofloxacina conllevó un aumento en el tiempo necesario para la degradación, Figura 3.23d. Así, para una concentración inicial de 5 mg L⁻¹, la completa degradación completa de ciprofloxacina se alcanzó a los 60 min de tiempo de reacción, mientras que para 30 mg L⁻¹ en ese mismo tiempo solo se obtenía un 88% de eliminación. Se eligió, por tanto, la concentración de 20 mg L⁻¹ para el estudio cinético y de esta manera, se abría la posibilidad de comparar los tres compuestos estudiados.

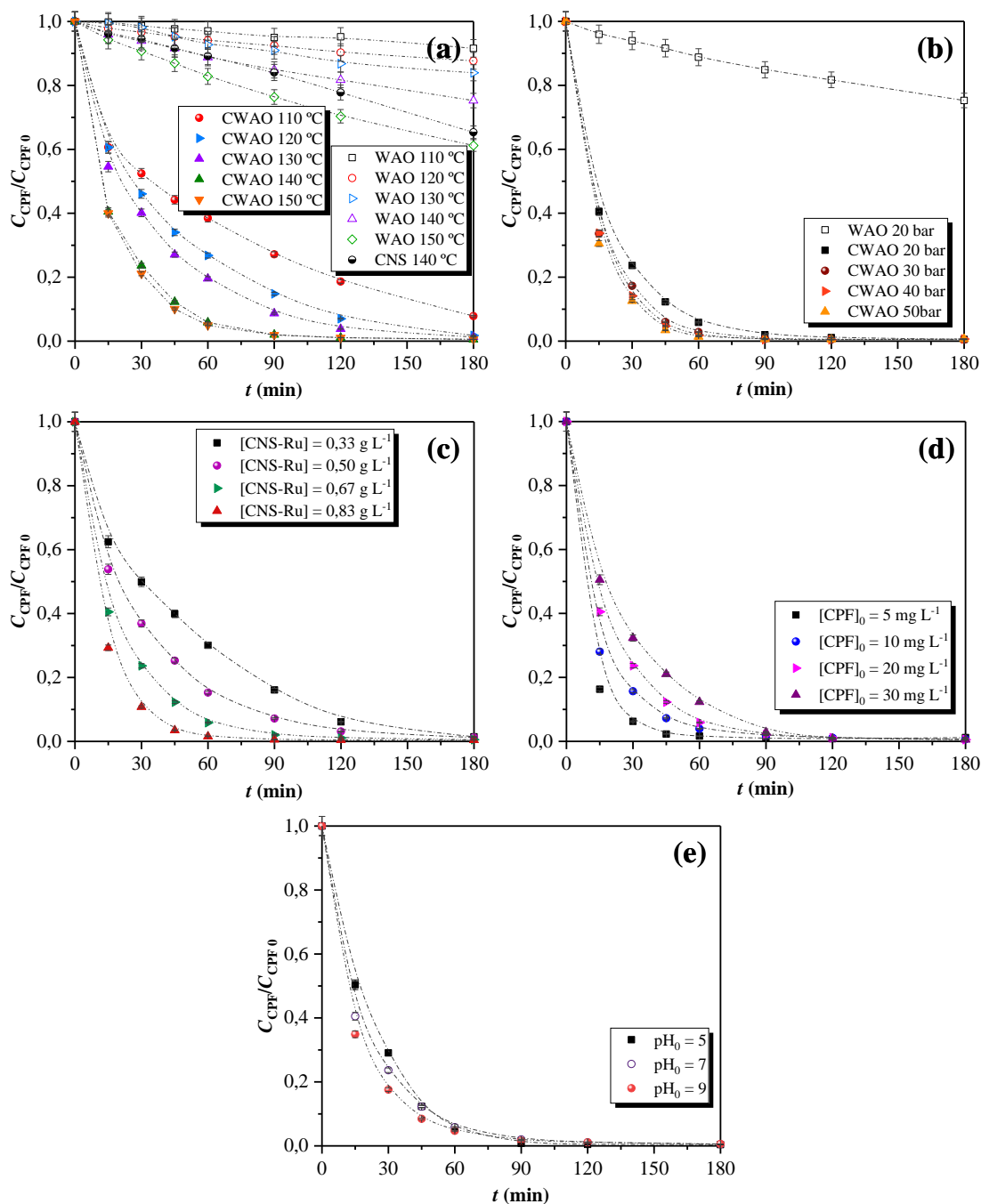


Figura 3.23. Degradación de ciprofloxacina (C/C_0) frente a tiempo de reacción: a) Influencia de la temperatura ($P = 20$ bar, $[CPF]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 0,67$ g L⁻¹); (b) Influencia de la presión ($T = 140$ °C, $[CPF]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 0,67$ g L⁻¹); (c) Influencia del catalizador ($T = 140$ °C, $P = 20$ bar, $[CPF]_0 = 20$ mg L⁻¹); (d) Influencia de la concentración inicial de CPF ($T = 140$ °C, $P = 20$ bar, $[CNS-Ru] = 0,67$ g L⁻¹); (e) Influencia del pH inicial ($T = 140$ °C, $P = 20$ bar, $[CPF]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 0,67$ g L⁻¹).

En términos de pH inicial, se estudió el intervalo comprendido entre 5 y 9, para observar cómo afectaba el diferente pH del medio a la degradación de la molécula, ya que a un pH 5 está en forma catiónica y a pH 9 se encuentra en forma aniónica, Figura 3.23e.

La diferencia obtenida es relativamente apreciable, siendo a un pH de 9 la degradación de ciprofloxacina más alta que a pH 5. Esto puede deberse también al punto isoeléctrico del catalizador CNS-Ru(2%) cuyo valor fue 2,9, como se especificó previamente, por lo que si a un catalizador que tiene carácter ácido se le acerca a su superficie una molécula cargada positivamente se van a producir fuerzas repulsivas frente a las fuerzas atractivas de la molécula aniónica a un pH de 9. Sin embargo, después de la presión del sistema, el pH inicial fue la segunda variable con influencia de los parámetros seleccionados para estudiar la velocidad de degradación de ciprofloxacina. De los tres pH iniciales probados el que menos lixiviado de Ru generó fue el de pH inicial = 7. El estudio mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de los catalizadores después de su uso demostró que la reacción a diferentes pH iniciales no había producido cambios en los grupos superficiales del catalizador, ya que no se apreciaron bandas diferentes a las iniciales. Dado que la tecnología de oxidación húmeda catalítica busca la implantación a escala industrial y que pretratar grandes cantidades de una corriente de alimentación encarece la tecnología de un proceso, sumado al menor lixiviado de Ru que genera, el pH inicial óptimo seleccionado fue el de valor 7.

Con lo mencionado anteriormente, las condiciones óptimas se establecieron en 140 °C, 20 bar, 0,67 g L⁻¹ de CNS-Ru(2%) (100 mg de CNS-Ru), 20 mg L⁻¹ de ciprofloxacina y pH natural dado por la disolución de ciprofloxacina en agua ultrapura. Un factor importante a destacar fue que para todas las reacciones el pH descendió a valores comprendidos entre 4 y 5 cuando tenía lugar la reacción catalítica, para cualquier parámetro estudiado.

3.4.2. EFECTO DEL PORCENTAJE METÁLICO DE RU EN LA DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINA

El siguiente conjunto de experimentos se realizó para determinar cómo afectaba el porcentaje metálico de Ru a la degradación de ciprofloxacina. En la Figura 3.24, se observó que un aumento del porcentaje metálico de Ru disminuía el tiempo de degradación de la ciprofloxacina de 98% en 120 min para CNS-Ru(1%) a 30 min para CNS-Ru(10%) para la misma conversión. Sin embargo, dado que el Ru es un metal precioso de elevado coste, una disminución de 60 min en un tiempo de reacción no es suficiente para la elección del catalizador con más porcentaje metálico, ya que aumentaría seriamente los costes de operación. Del mismo modo, para los estudios cinéticos, interesaba que la cinética no fuera tan rápida para poder determinar los parámetros sin problemas por conversiones muy similares a varios tiempos. Se apreció que a mayores porcentajes de Ru en el catalizador menor era el lixiviado que se producía de este metal. Por eso, se seleccionó como óptimo un porcentaje en masa de 2% en Ru para continuar trabajando con el catalizador para más experimentos.

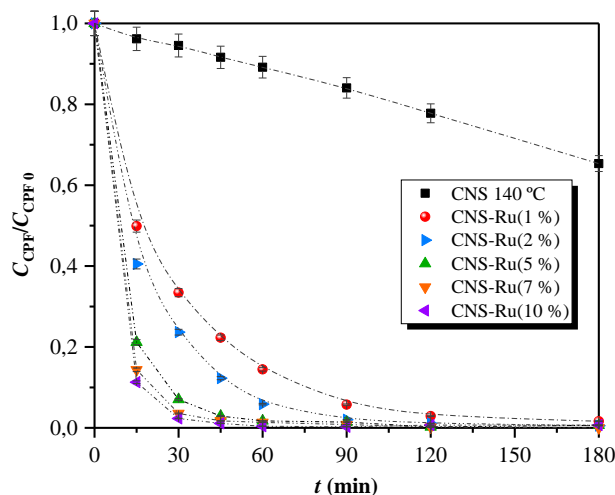


Figura 3.24. Influencia del porcentaje metálico de Ru en la degradación de ciprofloxacina ($T = 140^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7$).

3.4.3. REÚSO Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR CNS-RU(2%)

El estudio de estabilidad correspondiente se realizó a las condiciones óptimas seleccionadas con un porcentaje metálico de Ru de 2% en peso. Se observó que el catalizador no solo mantuvo su capacidad de degradación igual, si no que con los ciclos se aumentó, Figura 3.25. Este fenómeno se atribuyó en un primer momento al posible reordenamiento de los sitios activos en el catalizador, pero tras los análisis posteriores se pensó que podría ser debido a la presencia del elemento metálico Ni y Zr por el desgaste del reactor. El Cu también fue detectado en algunos espectros EDS, pero dado que la rejilla en la que se soportaba la muestra era de Cu se atribuyó su presencia a esta según indicaciones del técnico de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Este análisis fue posible gracias al acoplamiento de la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) a la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Para ello se analizaron de cada muestra (catalizador sin utilizar y catalizador tras la 1ª, 2ª y 3ª reacción) diez lugares diferentes en los cuales se realizó un espectro EDS para confirmar qué elementos estaban presentes. En un barrido típico del catalizador fresco sin utilizar la presencia de Ni o Zr no se detectó, Figura 3.26a, mientras que en el catalizador reutilizado se observó una concentración creciente de Ni, Figura 3.26b y Tabla 3.12. El Zr no se cuantificó porque no apareció en tantos espectros como el Ni. El pico de Ru más intenso detectado se encontró a una energía de 2,683 keV, mientras que el pico más intenso de Ni se detectó a 7,478 keV.

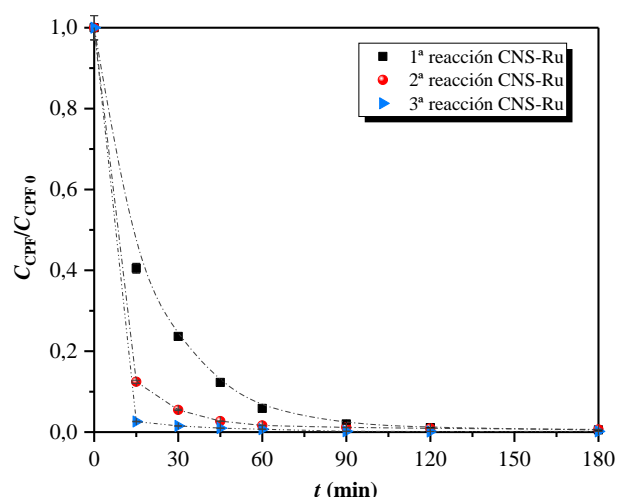


Figura 3.25. Reutilización del catalizador CNS-Ru(2%) para la degradación de ciprofloxacina en tres reacciones en serie ($T = 140^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = \text{natural}$).

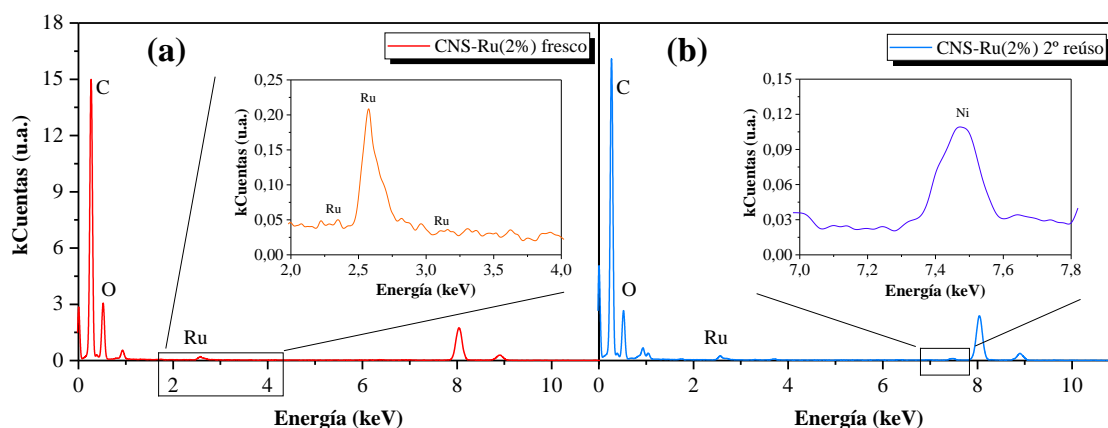


Figura 3.26. Espectros de rayos X de dispersión de energía del catalizador: a) antes de usar y b) después del 2º reuso.

Tabla 3.12. Presencia de Ni detectada por EDS en las muestras de catalizador CNS-Ru(2%) desde el fresco y con los reusos.

Muestra	CNS-Ru(2%) fresco	CNS-Ru(2%) 1ª reacción	CNS-Ru(2%) 2ª reacción	CNS-Ru(2%) 3ª reacción
% Ni	-	0,07	0,45	0,55

El catalizador se analizó también por fisiorción de N_2 , por termogravimetría (TG), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y por microanálisis elemental. La superficie específica BET disminuyó en un 30%, no obstante, esta disminución no afectó a su capacidad catalítica como quedó demostrado. La termogravimetría reveló que el catalizador después de su reuso permanecía estable igual que el catalizador de partida. La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier no mostró cambios en las bandas del espectro de las muestras de catalizador después de su reuso. Las imágenes obtenidas por

microscopía electrónica de transmisión de alta resolución revelaron que la morfología del catalizador seguía siendo esférica después de la reacción. El microanálisis elemental mostró una disminución del contenido de carbono de un 9% con respecto al valor inicial. El análisis por espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo reveló que con el reuso el catalizador únicamente lixiviaba un 1,88%, valor común encontrado en las referencias de la bibliografía [43–45].

3.4.4. DETERMINACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS

La propuesta de modelos cinéticos que ajustaran los datos experimentales se realizó conforme a dos modelos potenciales en su modo integral, ya que se ajustaron los valores de concentración de ciprofloxacina frente a tiempo.

3.4.4.1. Modelo potencial respecto a la concentración de ciprofloxacina

Primeramente, se realizó un ajuste de los datos experimentales a un modelo potencial respecto a la concentración de ciprofloxacina [46], ecuación (3.3), en la que r tenía las mismas unidades que r_0 , ($\text{mmol min}^{-1} \text{L}^{-1}$ para la reacción de WAO y $\text{mmol g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{min}^{-1}$ para CWAO), C_J (mmol L^{-1}) es la concentración de ciprofloxacina, a es el orden total de la reacción y k ($\text{mmol}^{1-a} \text{L}^{a-1} \text{min}^{-1}$ para WAO y $\text{mmol}^{1-a} \text{L}^a \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{min}^{-1}$ para CWAO) es la constante cinética que se puede describir a partir de la ecuación de Arrhenius, ecuación (3.4). La k_0 (con unidades de k) es el factor preexponencial, E_a (kJ mol^{-1}) es la energía de activación y R es la constante universal de los gases ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T (K) es la temperatura de reacción.

$$r = k(T)C_J^a \quad (3.3)$$

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3.4)$$

A partir de las ecuaciones de diseño del reactor discontinuo de tanque agitado, ecuaciones (1.9) y (1.13) de la Introducción, se pudo realizar la integración teniendo en cuenta las expresiones (3.3) y (3.4), obteniendo la fórmula de la concentración de ciprofloxacina en función del tiempo según si la reacción es WAO o CWAO, ecuaciones (3.5) y (3.6), en las que C_{CPF0} (mmol L^{-1}) es la concentración inicial de ciprofloxacina y t (min) es el tiempo de reacción.

$$\text{WAO: } C_{\text{CPF}} = \left(C_{\text{CPF0}}^{1-a} - kt(1-a) \right)^{\frac{1}{1-a}} \quad (3.5)$$

$$\text{CWAO: } C_{\text{CPF}} = \left(C_{\text{CPF0}}^{1-a} - \frac{W}{V} kt(1-a) \right)^{\frac{1}{1-a}} \quad (3.6)$$

El ajuste se realizó mediante el programa Origin 2017 con el algoritmo de iteración Levenberg Marquardt, considerando tanto el tiempo de reacción, la concentración inicial de ciprofloxacina y la temperatura como variables independientes.

Mediante el ajuste de los datos experimentales a su expresión correspondiente se obtuvieron como resultados las expresiones de las velocidades de reacción en las ecuaciones (3.7) para WAO y (3.8) para CWAO, en la que la energía de activación del proceso WAO tuvo un valor de $69,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ y la de la reacción CWAO tenía un valor de $39,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$r = 1,61 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-69,71 \pm 3,46}{RT}\right)} C_{\text{CPF}}^{1,87 \pm 0,24} \quad (3.7)$$

$$r' = 4,82 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-39,56 \pm 2,85}{RT}\right)} C_{\text{CPF}}^{1,11 \pm 0,06} \quad (3.8)$$

La validez de estas ecuaciones se ve limitada a los valores de los parámetros del sistema, siendo $C_{\text{CPF}0}$ entre $[5-30] \text{ mg L}^{-1}$, T entre $[383,15-423,15] \text{ K}$, $V = 150 \text{ mL}$, $P = 20 \text{ bar}$, y $\text{pH}_0 = 7,0$ y masa de catalizador para el caso de la reacción de CWAO $W = 100 \text{ mg}$. La bondad del ajuste fue de 0,986 para la reacción de WAO y 0,981 para CWAO. En la Figura 3.27 se muestra el ajuste de la reacción de WAO y en la Figura 3.28 se muestra el ajuste de los datos experimentales de la reacción CWAO.

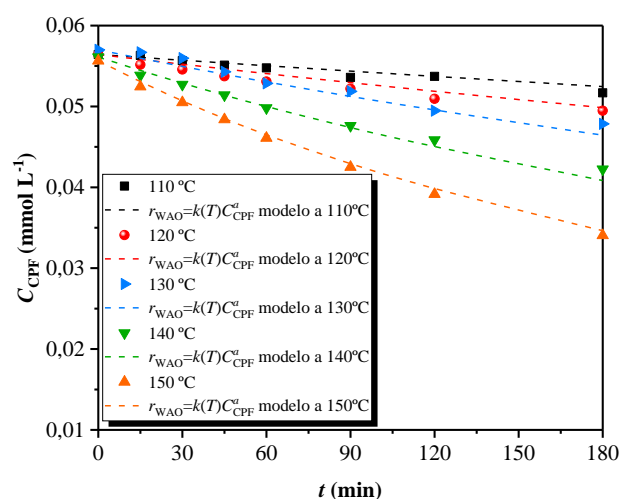


Figura 3.27. Simulación del modelo cinético para diferentes temperaturas en la reacción de WAO según la ecuación (3.7) ($P = 20 \text{ bar}$, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, y $\text{pH}_0 = \text{natural}$).

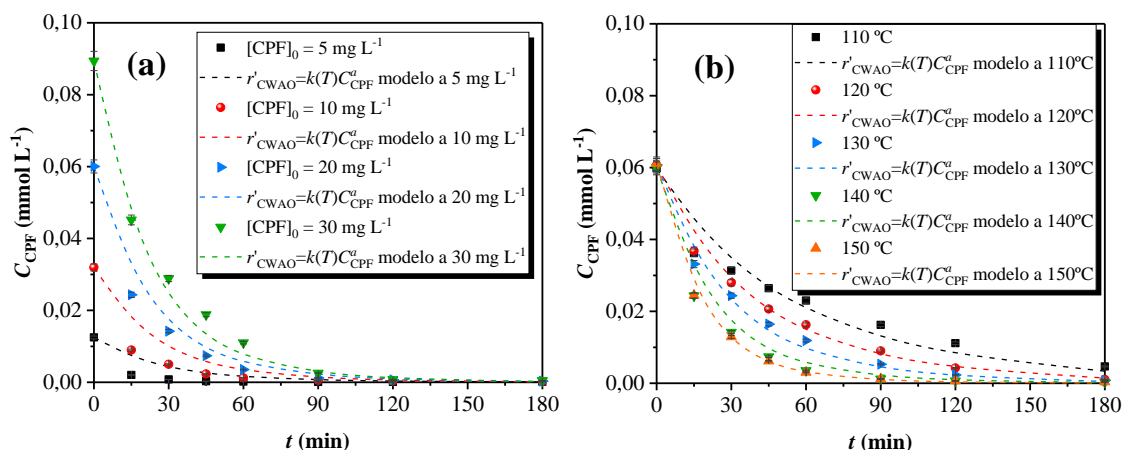


Figura 3.28. Simulación del modelo cinético para la reacción de CWAO según la ecuación (3.8) para: a) diferentes concentraciones iniciales de ciprofloxacina ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$) y b) diferentes temperaturas ($P = 20\text{ bar}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$).

3.4.4.2. Modelo potencial complejo

También se probó la posibilidad de ajustar los datos experimentales de las reacciones CWAO a un ajuste más complejo y empírico, también potencial, propuesto por Gomes y col. (2002) [47], descrito por la ecuación (1.15):

$$r' = k(T) C_{\text{CPF}}^a P^b C_{\text{Ru}}^c \quad (3.9)$$

en la que k ($\text{mmol}^{1-a}\text{ L}^{a+c}\text{ g}_{\text{Ru}}^{-1-c}\text{ min}^{-1}\text{ bar}^{-b}$) seguía la expresión de la ecuación de Arrhenius, ecuación (3.4), P (bar) es la presión total del sistema y C_{Ru} ($\text{g}_{\text{Ru}}\text{ L}^{-1}$) es la concentración de Ru en el catalizador. A partir de la ecuación de diseño del reactor de tanque agitado de la Introducción, ecuación (1.13), se pudo realizar la integración teniendo en cuenta las expresiones (3.4) y (1.15), para obtener la ecuación (3.10):

$$C_{\text{CPF}} = \left(C_{\text{CPF}0}^{1-a} - k P^b C_{\text{Ru}}^c t (1-a) \right)^{\frac{1}{1-a}} \quad (3.10)$$

en la que C_{CPF} y $C_{\text{CPF}0}$ (mmol L^{-1}) son la concentración a tiempo t e inicial de ciprofloxacina, respectivamente, a es el exponente de la concentración de ciprofloxacina, b es el exponente de la presión total del sistema, c es el exponente de la concentración de Ru, k ($\text{mmol}^{1-a}\text{ L}^{a+c}\text{ g}_{\text{Ru}}^{-1-c}\text{ min}^{-1}\text{ bar}^{-b}$) es la constante cinética y t (min) es el tiempo de reacción. El ajuste se realizó igual que en el caso anterior y la energía de activación que se obtuvo fue $44,6\text{ kJ mol}^{-1}$. La expresión obtenida fue la ecuación (3.11):

$$r' = 7,10 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-44,63 \pm 2,41}{RT} \right)} C_{\text{CPF}}^{1,12 \pm 0,05} P^{0,62 \pm 0,09} C_{\text{Ru}}^{1,15 \pm 0,09} \quad (3.11)$$

Se observó sobre la Figura 3.29 que los mejores ajustes realizados fueron aquellos en los que la concentración inicial de ciprofloxacina fue de 20 mg L^{-1} porque fueron los

experimentos más numerosos. El parámetro R^2 del ajuste tuvo un valor de 0,985. El intervalo de aplicación del ajuste fue igual que en el caso anterior para la reacción catalítica con la añadidura del intervalo de la presión y del catalizador P entre [20-50] bar y [CNS-Ru] entre [0,33-0,83] g L⁻¹.

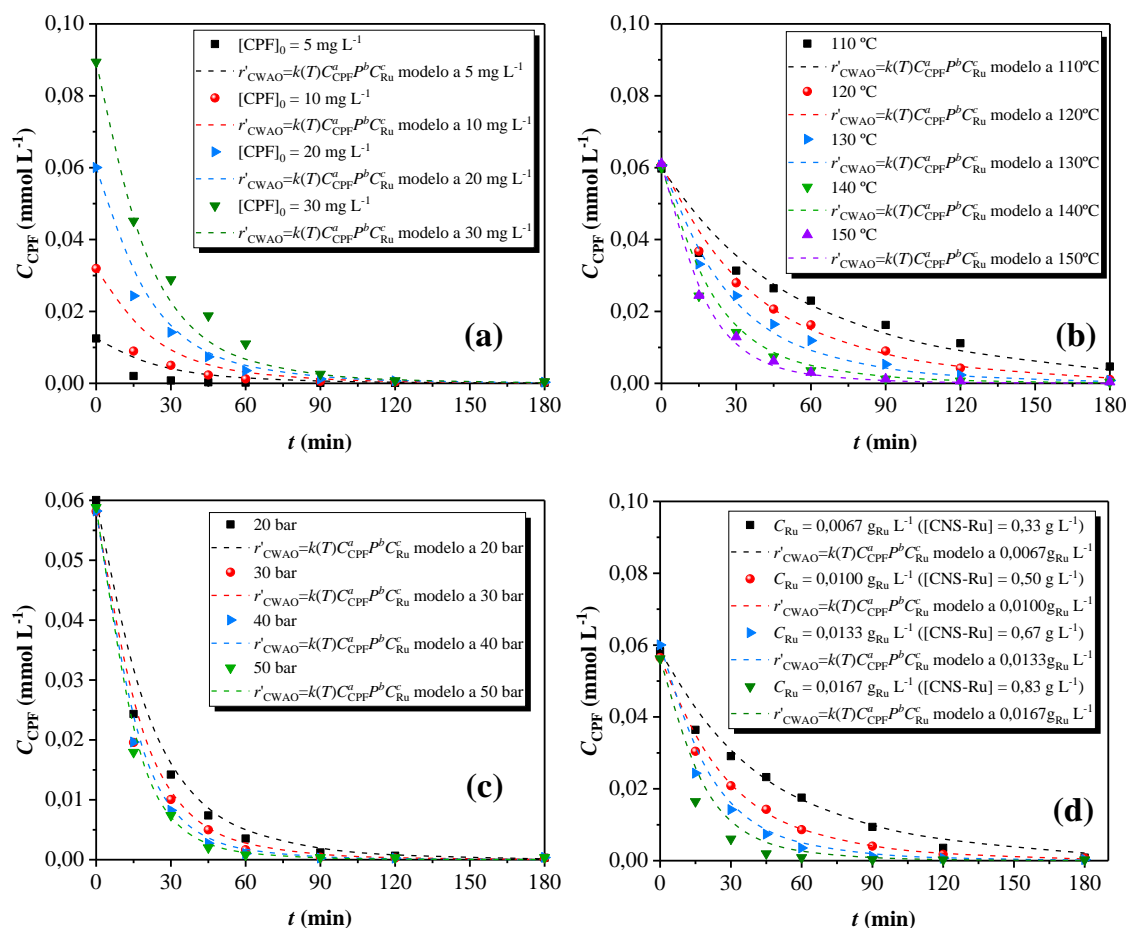


Figura 3.29. Simulación del modelo cinético para la reacción catalítica según la ecuación (3.11) para: a) diferentes concentraciones iniciales de ciprofloxacina ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$), b) diferentes temperaturas ($P = 20\text{ bar}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$), c) diferentes presiones ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67\text{ g L}^{-1}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$) y d) diferentes concentraciones de catalizador ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$).

Comparando ambos modelos cinéticos se observa que el orden de reacción respecto a la concentración de ciprofloxacina es similar, lo que supone que añadir el resto de parámetros complementó el modelo, pero no modificó sustancialmente ese valor.

3.4.5. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE CIPROFLOXACINA

Con el objetivo de identificar los productos originados durante la reacción CWAO, se analizó una muestra recolectada del efluente final a los 180 min de tiempo de reacción por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) en modo

positivo por la técnica de electrospray (ESI), comparando los resultados con una disolución patrón ciprofloxacina de 20 mg L⁻¹ en agua ultrapura. La operación en modo positivo permitió ver el ión ciprofloxacina en la disolución patrón con un tiempo de retención de 4,20 min, donde se obtuvo la mayor intensidad ((+)-ESI $m/z = 332,05$). En la muestra de efluente de reacción, se detectó (+)-ESI $m/z = 332,05$ a los 17,70 min. Sin embargo, este valor m/z no corresponde al compuesto ciprofloxacina, debido a que después de un tiempo de reacción de 180 min, la conversión del compuesto es completa y debido a los diferentes tiempos de retención detectados. Como se ha establecido en la espectrometría de masa, un mismo compuesto debe tener el mismo tiempo de retención en el espectro de masas correspondiente tanto de la solución patrón como de la muestra de reacción [48]. Así, a los 17,70 min de tiempo de elución, se detectaron 14 señales m/z diferentes para la muestra de efluente recogida en comparación con las 8 señales observadas en la disolución de patrón ciprofloxacina. Estas señales pueden proceder de diferentes compuestos o fragmentaciones de algunos de ellos. Todos los compuestos referenciados en este apartado por su m/z se expresan en la forma $[M + H]^+$.

Con el objetivo de proponer un mecanismo de reacción de degradación de ciprofloxacina, se analizaron intensidades relativas en el intervalo de 25 a 100% en cada tiempo de retención de la cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) y solo se buscaron aquellas estructuras con m/z entre 200 y 365, con excepción de 184. La Figura 3.30 muestra el posible mecanismo de degradación propuesto para la ciprofloxacina en agua ultrapura por CWAO catalizada con CNS-Ru(2%). Se reconocieron hasta 7 posibles vías para la degradación de la ciprofloxacina, siendo la mayoría de ellos originados por el ataque del grupo hidroxilo. Además, de los compuestos del mecanismo otros compuestos se identificaron, aunque no están incluidos en la ruta propuesta ($m/z = 283, 285, 362$), posibles radicales de la reacción ($m/z = 274, 318$) y compuestos de fragmentación de ciprofloxacina ($m/z = 229$). De entre los compuestos formados destacaron la presencia de algunos ácidos en diferentes rutas, que pueden explicar el descenso del pH de todas las reacciones.

La intensidad más fuerte en el cromatograma de ión total (TIC) en forma positiva (+) en el modo de barridos completos de $m/z = 50 - 1000$ (modo SCAN) de la muestra se encontró en 10,057 min. Sin embargo, este pico puede contener varios compuestos, como se ha determinado en el espectro de cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) a 10,01 min. En las rutas de degradación propuestas, algunos compuestos tuvieron un tiempo de retención de 10,01 min, de entre los cuales, la intensidad relativa más fuerte corresponde a $m/z = 274$, seguida de $m/z = 362$ y 319. Esto sugiere que las rutas I, V y VII pueden ser las preferenciales en la degradación de ciprofloxacina en el proceso CWAO, de acuerdo a lo descrito por Ji y col. (2014) [49].

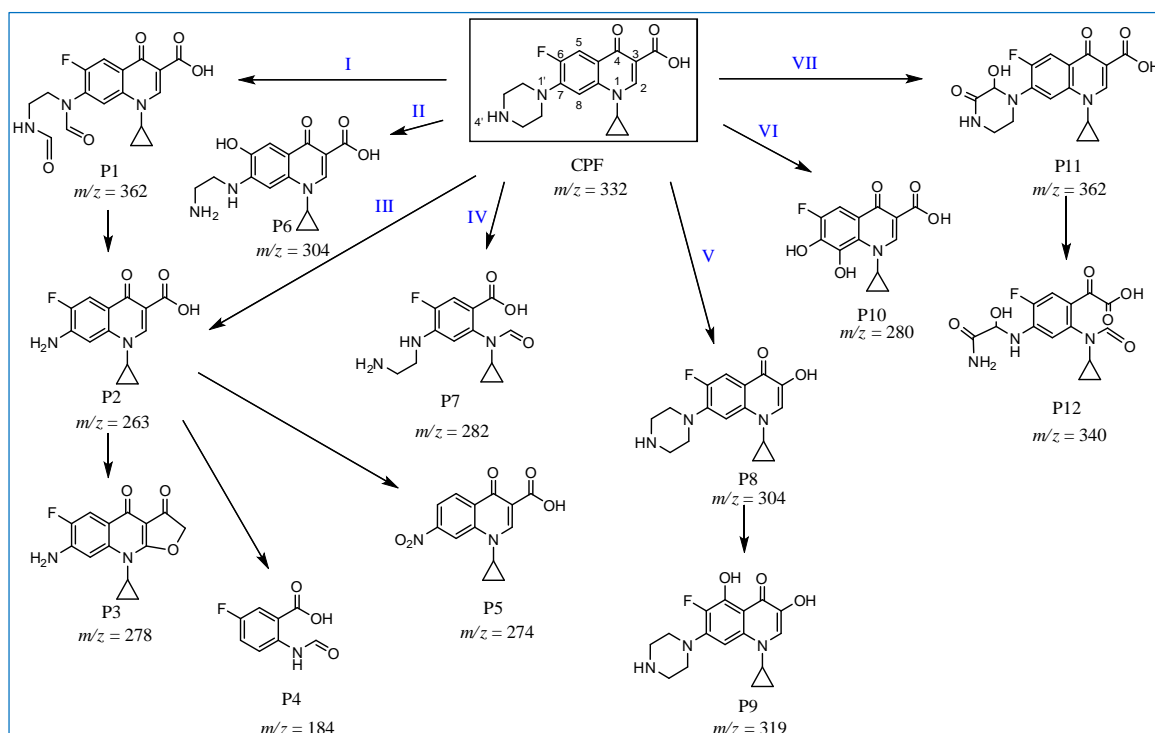


Figura 3.30. Posible mecanismo de degradación para la ciprofloxacina con el catalizador CNS-Ru(2%).

La resonancia de espín electrónico (EPR) fue utilizada para identificar si en la reacción CWAO con el catalizador CNS-Ru(2%) se generaban radicales hidroxilo. Se utilizó el compuesto N-óxido de 5,5-dimetil-1-pirrolina (DMPO) como agente captador de radicales, para formar el aducto DMPO en el sistema catalítico y así identificar los radicales $\text{HO}\cdot$. Esta técnica confirmó la presencia de estos radicales frente a otros analizando muestras a diferentes tiempos, Figura 3.31, lo que sugirió que era la principal especie activa envuelta en la degradación de la ciprofloxacina. Los cuatro picos son característicos de los radicales hidroxilo y tienen el centro de campo en 3360 G [50–52]. La anchura de ventana fue de 300 G.

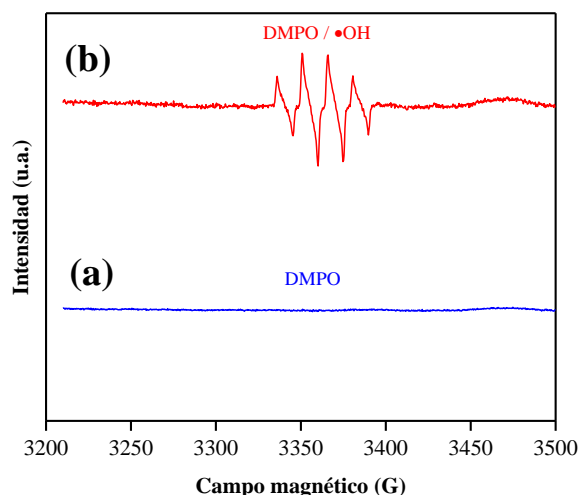


Figura 3.31. Espectro de resonancia de espín electrónico de los aductos de DMPO / \bullet OH: a) para la reacción WAO con ciprofloxacina y b) para la reacción CWAO con CNS-Ru y ciprofloxacina en las condiciones: $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67\text{ g L}^{-1}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$.

3.5. DEGRADACIÓN EN DISCONTINUO DE NAPROXENO

La elección de este compuesto se basó en la controversia cada vez más creciente que existe sobre la presencia de anti-inflamatorios no esteroides (AINE) en el agua por su consumo tan elevado, además de por su buena solubilidad en agua para llevar a cabo el estudio de las reacciones en CWAO.

En este artículo [3] se empleó de nuevo el catalizador sintetizado en el primer artículo [1] y se realizó una breve descripción de sus características fundamentales. En este artículo se expusieron los resultados más extensos y completos de los tres artículos en cuanto a la degradación de un compuesto mediante el catalizador sintetizado sobre nanoesferas de carbono, ya que: se hicieron experimentos para la optimización de las variables de operación, se estudió el efecto de la carga de Ru, se probó la estabilidad del catalizador de CNS-Ru(2%), se propusieron ajustes a modelos potenciales para la simulación de resultados, se propuso un mecanismo de reacción a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se compararon las especies obtenidas con las producidas a 110 y $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Asimismo, se realizaron experimentos en las condiciones óptimas probando un catalizador CNS-Pt(2%) y, por último, se realizaron las pruebas de degradación de naproxeno cuando la matriz era diferente a agua ultrapura. En este caso, el agua residual utilizada fue de origen hospitalario.

3.5.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

La optimización de las variables de operación se llevó a cabo seleccionando las mismas que para el caso de los dos artículos anteriores: temperatura de reacción, presión

del sistema, masa de catalizador empleada, concentración inicial de naproxeno y pH inicial de la disolución teniendo en cuenta que el pK_a del naproxeno de 4,15. Se realizaron una serie de experimentos previos para finalmente seleccionar el intervalo de valores para las variables de operación, Tabla 3.13. Todos los experimentos de este estudio se realizaron con la disolución de naproxeno en agua ultrapura. En este caso, además se realizó un estudio sobre la velocidad de agitación una vez seleccionadas las condiciones óptimas del resto de variable. Esta se estudió entre 500 y 900 rpm. Para el resto de estudios, la velocidad de agitación se estableció en 700 rpm. Todos los experimentos para el estudio de la influencia de las variables de operación se realizaron con un contenido de Ru en el catalizador del 2% en peso, Figura 3.32.

Tabla 3.13. Valores de las variables a optimizar para las reacciones CWAO de naproxeno con CNS-Ru(2%) y valores del resto de variables.

Variable	Intervalo	T (°C)	P (bar)	[CNS-Ru] (g L ⁻¹)	[NPR] ₀ (mg L ⁻¹)	pH ₀
T (°C)	110 - 160	-	20	1,00	20	7
P (bar)	20 - 50	130	-	1,00	20	7
[CNS-Ru] (g L ⁻¹)	0,5 - 1,5	130	20	-	20	7
[NPR] ₀ (mg L ⁻¹)	5 - 30	130	20	0,75	-	7
pH ₀	4 - 9	130	20	0,75	20	-

Para la selección de las condiciones óptimas de reacción se volvieron a calcular las velocidades iniciales de reacción según las ecuaciones (2.1) y (1.6). Para la posible comparación de las reacciones WAO y CWAO en el caso de las temperaturas mediante su r_0 se calculó en este caso específico, como en el artículo científico de la ciprofloxacina [2], la r_0 correspondiente a la reacción de CWAO sin tener en cuenta la masa de catalizador, es decir, según la ecuación (2.1). Sin embargo, para el resto de parámetros se realizó el cálculo de la r_0 mediante la ecuación (1.6).

La influencia de la temperatura en la degradación de naproxeno se estudió y se representó en la Figura 3.32a, en la que se encuentra la degradación de naproxeno frente al tiempo de reacción para experimentos tanto catalíticos (CWAO) como no catalíticos (WAO), a temperaturas entre 110 y 160 °C con el resto de condiciones de la Tabla 3.13. En los experimentos WAO la degradación máxima de naproxeno alcanzada fue del 77% en 180 min de tiempo de reacción a 160 °C, mientras que se logró el 98,5% de degradación para los experimentos CWAO a 130 °C en solo 90 min y el 100% se logró en 45 min a 160°C. En términos generales, un aumento en la temperatura de reacción mejoró la producción de radicales libres dentro del proceso oxidativo, aumentando la velocidad de reacción inicial [53].

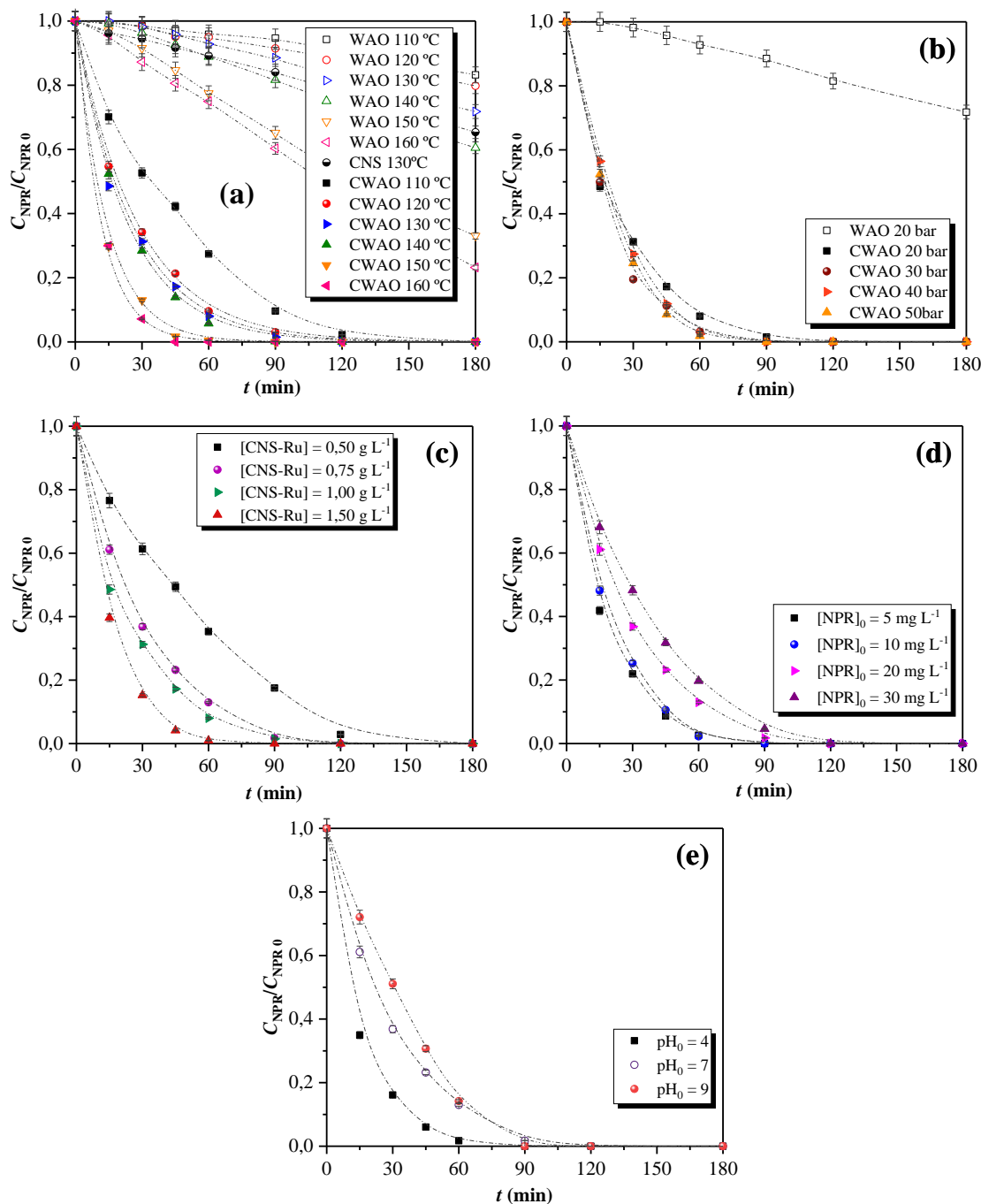


Figura 3.32. Degradación de naproxeno (C/C_0) frente al tiempo de reacción: a) Influencia de la temperatura ($P = 20$ bar, $[NPR]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 1,00$ g L⁻¹); (b) Influencia de la presión ($T = 130$ °C, $[NPR]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[CNS-Ru] = 1,00$ g L⁻¹); (c) Influencia del catalizador ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[NPR]_0 = 20$ mg L⁻¹); (d) Influencia de la concentración inicial de naproxeno ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[CNS-Ru] = 0,75$ g L⁻¹); (e) Influencia del pH inicial ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[CNS-Ru] = 0,75$ g L⁻¹, $[NPR]_0 = 20$ mg L⁻¹).

También se midió la toxicidad de las muestras después de las reacciones a diferentes temperaturas y la disolución de naproxeno en agua ultrapura con la concentración de

20 mg L⁻¹. El valor de esta última fue de 1,92 unidades de toxicidad (UT), mientras que el único valor de temperatura que permitió disminuir ese valor de toxicidad fue la de 130 °C. El resto de los efluentes de reacción mostraron valores de toxicidad más elevados, debido a la formación de determinadas especies más tóxicas que el compuesto inicial, por ejemplo, compuestos refractarios, como los subproductos ácidos de cadena corta [54]. Teniendo en cuenta que a 130°C de temperatura se logró una degradación de naproxeno superior al 98% en un tiempo de reacción de 90 min y el menor valor de toxicidad, esta temperatura se estableció como óptima. Se realizó una prueba más a la temperatura óptima seleccionada solo con el soporte de nanoesferas de carbono para determinar qué porcentaje de la eliminación del compuesto del agua se podía atribuir al proceso de adsorción en las nanoesferas de carbono (CNS en la Figura 3.32a). A esta temperatura se determinó el soporte sin fase activa que adsorbía el 35% de naproxeno

Como en los dos artículos previos [1,2], la presión no tuvo casi influencia en la degradación del naproxeno y, por eso, se estableció como óptima 20 bar.

Para probar el comportamiento de la degradación de naproxeno usando diferentes dosis de catalizador, se varió la concentración del catalizador en el intervalo de 0,5 a 1,5 g L⁻¹, con el resto de condiciones de la Tabla 3.13. El uso de una mayor dosis de catalizador permitió una mayor degradación de naproxeno. Sin embargo, la primera dosis mínima de catalizador que eliminó más del 98% de naproxeno en un tiempo de reacción de 90 min fue de 0,75 g L⁻¹ y, para este valor, la velocidad de reacción inicial fue la más alta entre todas las dosis de catalizador probadas (0,094 mmol min⁻¹ g_{Ru}⁻¹). Por tanto, la concentración de catalizador seleccionada fue 0,75 g L⁻¹ para los experimentos siguientes.

La concentración inicial se estudió una vez más dentro del intervalo de 5 a 30 mg L⁻¹. La concentración inicial de naproxeno seleccionada como óptima fue de 20 mg L⁻¹ porque fue la primera concentración máxima probada a la que se logró una degradación de naproxeno superior al 98% en un tiempo de reacción de 90 minutos, dado que el empleo de concentraciones iniciales más bajas causaría problemas en el seguimiento de la reacción debido al límite de detección en el equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución que se estableció en 0,2 mg L⁻¹ para este compuesto.

Como se mencionó anteriormente, la molécula de naproxeno tiene un valor de pK_a de 4,15, debido al grupo -OH en el ácido carboxílico de la molécula. La especie está en forma protonada por debajo de pH = 4,15 y por encima de pH = 4,15 la especie está desprotonada (anión). Para estudiar el papel del pH de la disolución en el comportamiento de la degradación del naproxeno, se probaron diferentes valores iniciales de pH (de 4,0 a 9,0) a las condiciones optimizadas para el resto de las variables, Tabla 3.13. Se pudo observar que, para un pH inicial de 4, la degradación de naproxeno en agua ultrapura fue más rápida que para un pH inicial de 9. El comportamiento favorable del catalizador a pH inicial 4 podría explicarse por la interacción entre la forma protonada de la molécula de naproxeno y los grupos funcionales en la superficie del catalizador, que tenía un valor de

punto isoeléctrico de 2,9. Los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), del catalizador CNS-Ru(2%) usado después de las reacciones a valores de pH iniciales de 4 y 9 mostraron que una modificación en el pH inicial no generó cambios en la superficie del catalizador CNS-Ru después de su uso, es decir, el catalizador era estable a diferentes valores de pH comparándolo con el catalizador nuevo sin usar. Aunque la reacción más rápida se llevó a cabo a un valor de pH inicial de 4,0, este es un proceso que pretende ser implantado a escala industrial, luego tratar toneladas de corrientes de alimentación para ajustar el pH es una pérdida de capital que se puede evitar si se selecciona el pH natural del efluente y si se encuentra en torno al neutro. Como consecuencia, para experimentos posteriores, el pH inicial de la solución no se modificó, trabajando a un valor de pH de solución en torno a la neutralidad.

Además, se midió el pH inicial y final en todas las reacciones. Se puede notar que las reacciones con mayor degradación en menos tiempo son aquellas reacciones con valores de pH más bajos al final del tiempo de reacción. Así, todas las reacciones mostraron un pH final por debajo de 5, debido a la formación de diferentes compuestos ácidos durante el mecanismo de degradación, típicamente en los procesos de oxidación avanzada.

Las condiciones óptimas se establecieron en 130 °C, 20 bar, 0,75 g L⁻¹ de CNS-Ru(2%), 20 mg L⁻¹ de naproxeno y pH natural dado por la disolución de naproxeno en agua ultrapura. La aromaticidad de la disolución se analizó a una longitud de onda de 230 nm porque este punto representaba el máximo de la curva de absorbancia frente a la longitud de onda en el intervalo de longitudes de onda estudiado (200-700 nm) [55]. Así, se encontraron porcentajes de eliminación de aromaticidad de 18 y 86% para las reacciones WAO y CWAO (WAO NPR.H₂O y NPR.H₂O CNS-Ru), respectivamente, desarrolladas a 130 °C, como se puede observar en la Figura 3.33. De la misma forma, se midió la conversión de carbono total (TC) para las reacciones WAO y CWAO, obteniendo valores de 9,5 y 69,2%, respectivamente. Por tanto, durante las reacciones oxidativas (WAO y CWAO), no solo se degradó el compuesto objetivo, sino que también se generaron varios subproductos orgánicos que se eliminaron parcial o totalmente, como suele ocurrir en este tipo de procesos de oxidación.

Además, a modo de comparación, se realizó una serie de experimentos de CWAO con los nanotubos de carbono de paredes múltiples como soporte comercial y rutenio como fase activa (MWCNT-Ru(2%)) en las condiciones óptimas de operación establecidas para el catalizador CNS-Ru(2%), a modo de comparación. Se encontró que la eliminación de naproxeno fue aproximadamente del 100% a los 45 minutos de tiempo de reacción. Por lo que se podría decir que la cinética de degradación fue más rápida que la correspondiente al catalizador CNS-Ru(2%). Sin embargo, en el experimento de degradación utilizando únicamente el soporte comercial se observó que este adsorbió el 100% de naproxeno a los 180 min de tiempo de reacción, mientras que el soporte de nanoesferas de carbono solo adsorbía el 35% en el mismo tiempo de reacción. Esto indicó que, aunque parecía que la

eliminación de naproxeno era más rápida en el soporte de nanotubos de carbono de pared múltiple, en realidad se encontró una alta contribución debida al fenómeno de la adsorción sobre este soporte en la degradación del compuesto objetivo. Esto significó que el proceso CWAO con el catalizador MWCNT-Ru(2%) realmente no degradaba totalmente el compuesto, sino que se transfería del agua al soporte carbonoso. Por ello, el soporte de nanoesferas de carbono representa una alternativa a los nanotubos de carbono comerciales, ya que el fenómeno de adsorción era menos representativo y permitía que el proceso de catálisis pudiera ser el fenómeno principal en la eliminación de naproxeno.

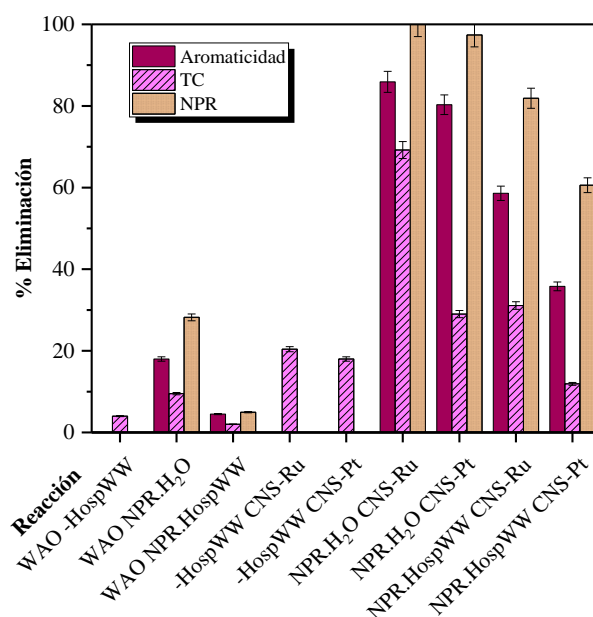


Figura 3.33. Eliminación de aromaticidad, carbono total (TC) y naproxeno en los tratamientos de WAO (condiciones: $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) y CWAO (condiciones: $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$).

Para descartar los efectos debidos a la transferencia de materia externa se realizaron tres experimentos complementarios a los ya estudiados en la optimización de las variables de operación. A las condiciones óptimas previamente establecidas del resto de variables se varió la velocidad de agitación del reactor discontinuo entre 3 valores: 500, 700 y 900 rpm. En la Figura 3.34 se observó que la eliminación de naproxeno aumentó con el incremento de la velocidad de agitación de 500 a 700 rpm. Por encima de este valor, la eliminación de naproxeno fue constante e independiente de la velocidad de agitación en este sistema. Por este motivo, todos los experimentos siguientes se realizaron a 700 rpm. Se confirmó que el sistema sí estaba influenciado por la transferencia de materia externa, pero para valores superiores de 700 rpm la resistencia se lograba vencer.

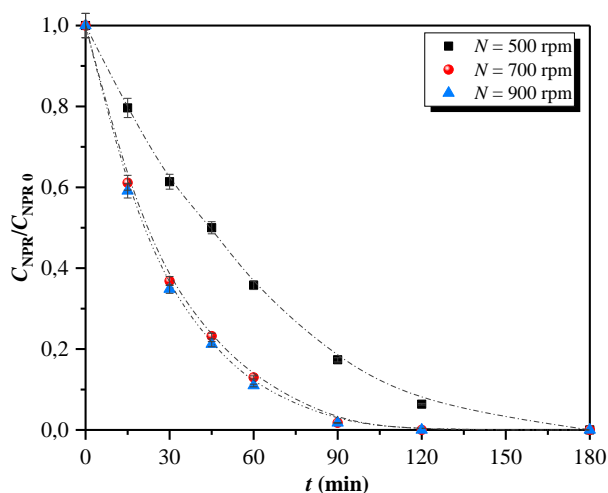


Figura 3.34. Influencia de la velocidad de agitación (N) para la degradación de naproxeno a $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$.

3.5.2. EFECTO DE LA CARGA DE RU EN EL CATALIZADOR CNS-RU PARA LA DEGRADACIÓN DE NAPROXENO

Los diferentes experimentos catalíticos de degradación de naproxeno a diferentes cargas de Ru en el catalizador CNS-Ru mostraron que el aumento en el porcentaje metálico de Ru no mejoró sustancialmente la degradación del contaminante por encima del 2% de Ru, como se puede ver en la Figura 3.35. Sin embargo, se observó un aumento notable en la degradación de naproxeno a los 90 minutos de tiempo de reacción, de 62 a 98,5%, con el aumento del contenido de rutenio de 1 a 2% en peso, respectivamente. Por tanto, la carga de Ru se fijó en un valor del 2% en peso. Además, la lixiviación generada de Ru con 1% en peso, medido por la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), se encontró mucho más alta ($2,41\% = 181 \mu\text{g L}^{-1}$) que el generado con el resto de catalizadores de Ru (menos del 0,5%, en todos los casos). Los valores de concentración encontrados de Ru lixiviado fueron de: 74, 208 y $206 \mu\text{g L}^{-1}$ para los porcentajes de rutenio de 2, 7 y 10%, respectivamente. El intervalo estimado de lixiviación de Ru está de acuerdo con los valores encontrados en la literatura para el uso de catalizadores similares [44,53,56].

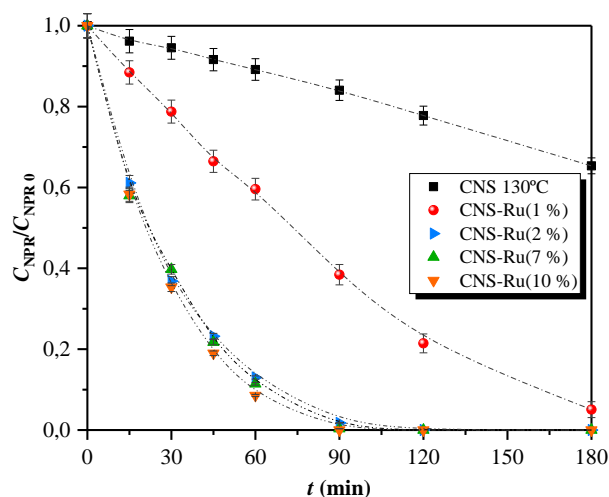


Figura 3.35. Influencia del porcentaje metálico de Ru en la degradación de naproxeno ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7$).

3.5.3. REÚSO Y ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR CNS-RU(2%)

La estabilidad del catalizador CNS-Ru(2%) se probó mediante su reutilización en 4 reacciones consecutivas en las condiciones de reacción optimizadas, Figura 3.36. El procedimiento para reutilizar el catalizador fue el mismo que el que se realizó para los artículos anteriores [1,2]. Para la primera reacción desarrollada con el catalizador nuevo, la degradación de naproxeno fue superior al 98% y se alcanzó en un tiempo de reacción de 90 minutos. Posteriormente, la degradación fue ligeramente menor desde la primera hasta la tercera reutilización, ya que la degradación completa de naproxeno no pudo alcanzarse hasta un tiempo de reacción de 120 minutos.

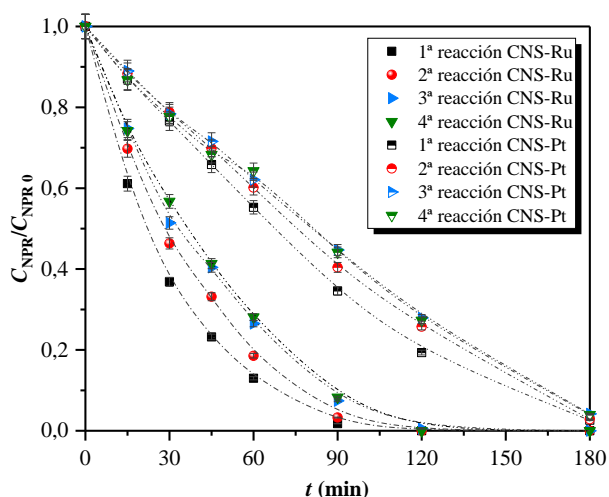


Figura 3.36. Reúso del catalizador CNS-Ru(2%) y CNS-Pt(2%) en 4 reacciones en serie ($T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7$).

Así, de la misma manera, la eliminación de carbono total disminuyó de 69,2 a 32,4% de la primera a la cuarta reacción, respectivamente. Este comportamiento podría explicarse por los análisis de fisisorción de N₂ de los catalizadores fresco y usados, que mostraron que el valor de la superficie específica BET disminuyó en un 40%. En este caso, a diferencia de los dos casos anteriores, la disminución de la superficie del catalizador influyó en su actividad catalítica para la degradación de naproxeno, posiblemente debido a la formación de óxidos en su superficie como se demostró en el artículo de bisfenol A en el análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X [15,54]. Como el área de superficie específica fue menor, la superficie disponible para los sitios activos en el catalizador también fue menor, lo que explica una degradación ligeramente inferior de naproxeno y carbono total en las pruebas de reutilización. Sin embargo, a pesar de esto, la degradación de naproxeno no se vio afectada de forma drástica, ya que se completó en un tiempo de reacción de 120 minutos. Además, el catalizador reutilizado mantuvo una isoterma de adsorción-desorción de N₂ de tipo Ib, similar a la obtenida para el catalizador nuevo.

Se llevaron a cabo algunos otros análisis del catalizador gastado, como la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier y el análisis elemental. Los espectros ATR-FTIR confirmaron que los grupos funcionales identificados en la superficie del catalizador se mantuvieron inalterados después de la tercera reacción de reutilización. Además, el análisis elemental mostró que el porcentaje de C disminuyó de 69,50 a 62,19% después de la cuarta ejecución. Mediante el análisis de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) se observó que la lixiviación de Ru disminuyó en las reacciones consecutivas, de 0,49 a 0,37% de la 1^a a la 4^a reacción, respectivamente. Estos valores están de acuerdo con los reportados en la literatura [44,53,56]. Además, las micrografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del catalizador utilizado revelaron que la forma esférica del material se mantuvo inalterada después de los 4 ciclos de reacción consecutivos. Finalmente, la toxicidad medida a los 15 minutos de exposición de la bacteria *Vibrio Fischeri* mostró una importante disminución, de 1,82 a 0,13 unidades de toxicidad (UT), para la 1^a y 4^a ejecución, respectivamente. Este comportamiento se puede atribuir al menor porcentaje de lixiviación de Ru medido en la última reacción.

3.5.4. DETERMINACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS

Como en el caso del artículo científico de la ciprofloxacina [2], se realizaron los ajustes de los datos experimentales a dos modelos: uno más sencillo y otro más complejo. Para ello se utilizaron las mismas ecuaciones que para el caso de la ciprofloxacina.

3.5.4.1. Modelo potencial respecto a la concentración de naproxeno

A partir de las ecuaciones (1.9),(1.12), (3.3), (3.4), (3.5) y (3.6), se pudo realizar el ajuste de los datos experimentales para las reacciones de WAO y CWAO según las ecuaciones (3.12) y (3.13), en la que la energía de activación del proceso WAO tuvo un valor de $56,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y la de la reacción CWAO obtuvo un valor de $39,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$r = 4,30 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-56,48 \pm 3,91}{RT}\right)} C_{\text{NPR}} \quad (3.12)$$

$$r' = 9,23 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-39,3 \pm 2,1}{RT}\right)} C_{\text{NPR}}^{0,72 \pm 0,06} \quad (3.13)$$

La bondad de los ajustes fue de 0,966 para el caso de la reacción de WAO y 0,981 para la reacción CWAO. La validez de estas ecuaciones se ve limitada a los valores de los parámetros del sistema, siendo $C_{\text{NPR}0}$ entre $[5-30] \text{ mg L}^{-1}$, T entre $[383,15-433,15] \text{ K}$, $V = 100 \text{ mL}$, $P = 20 \text{ bar}$, y $\text{pH}_0 = 7,0$ y masa de catalizador para el caso de la reacción de CWAO $W = 75 \text{ mg}$. En la Figura 3.37 se muestra el ajuste de la reacción de WAO y en la Figura 3.38 se muestra el ajuste de los datos experimentales de la reacción CWAO.

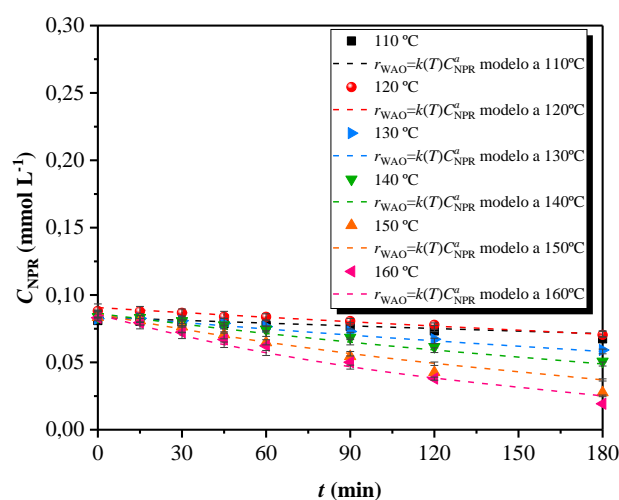


Figura 3.37. Simulación del modelo cinético para diferentes temperaturas en la reacción de WAO según la ecuación (3.12) ($P = 20 \text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, y $\text{pH}_0 = \text{natural}$).

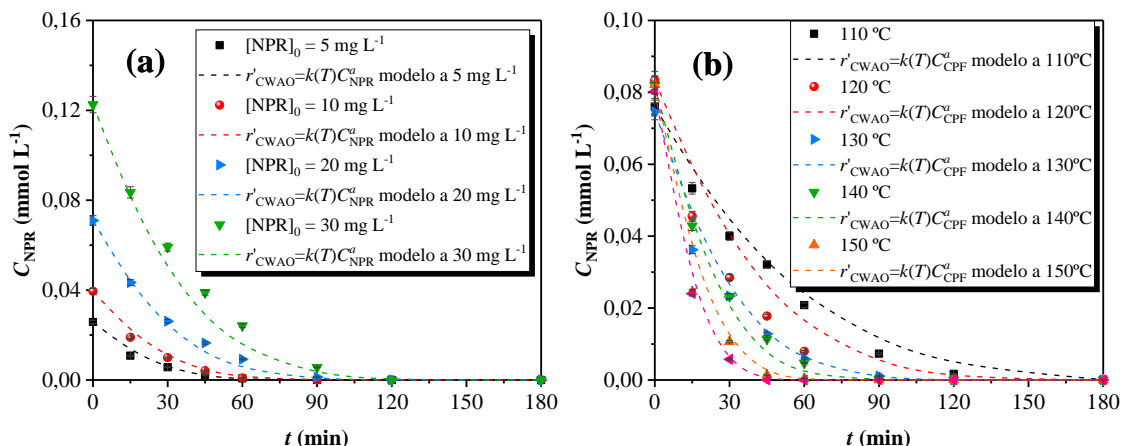


Figura 3.38. Simulación del modelo cinético para la reacción de CWAO según la ecuación (3.13) para: a) diferentes concentraciones iniciales de naproxeno ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$) y b) diferentes temperaturas ($P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 1,00\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$).

3.5.4.2. Modelo potencial complejo

A partir del ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones (1.15) y (3.10) se obtuvo la ecuación (3.14):

$$r' = 7,30 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-36,88 \pm 1,37}{RT}\right)} C_{\text{NPR}}^{0,77 \pm 0,03} P^{0,11 \pm 0,05} C_{\text{Ru}}^{1,13 \pm 0,05} \quad (3.14)$$

El valor de la energía de activación se mantuvo por debajo de la obtenida en la oxidación húmeda por el anterior ajuste con un valor de $36,9\text{ kJ mol}^{-1}$. Se observó sobre la Figura 3.39 que los mejores ajustes realizados fueron aquellos en los que la concentración inicial de naproxeno fue de 20 mg L^{-1} porque fueron los experimentos más numerosos. Para la reacción de CWAO el intervalo de aplicación del ajuste fue igual que en el caso anterior con la añadidura del intervalo de la presión y del catalizador P entre $[20-50]\text{ bar}$ y $[\text{CNS-Ru}]$ entre $[0,50-1,50]\text{ g L}^{-1}$. El parámetro que mide la bondad del ajuste, R^2 , tuvo un valor de $0,992$.

Por ambos modelos se determinó el orden de reacción respecto a la concentración de naproxeno y se confirmó la similitud de ambos valores, por lo que añadir los parámetros de presión del sistema y concentración de Ru complementa, pero no afecta a la modificación de este orden de reacción comentado.

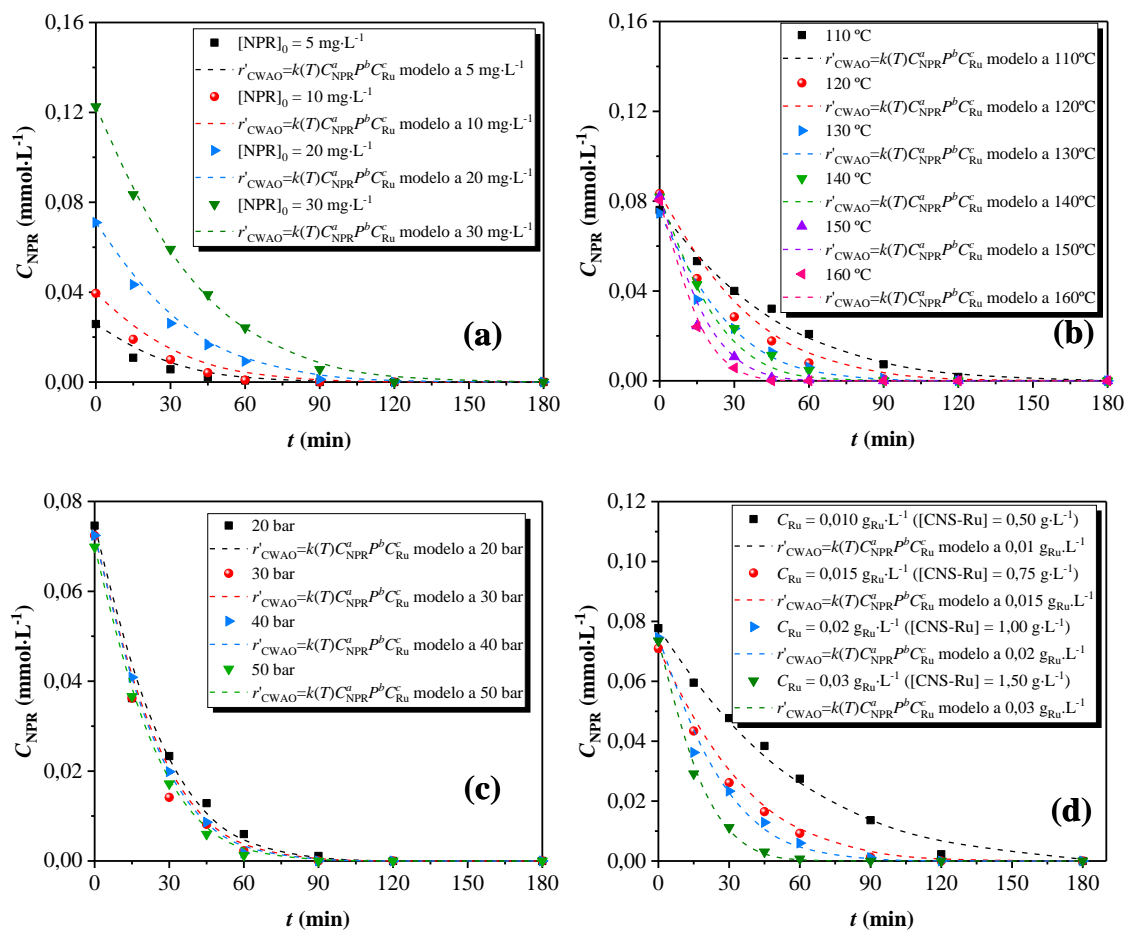


Figura 3.39. Simulación del modelo cinético para la reacción de CWAO según la ecuación (3.14) para: a) diferentes concentraciones iniciales de naproxeno ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$), b) diferentes temperaturas ($P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 1,00\text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$), c) diferentes presiones ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{CNS-Ru}] = 1,00\text{ g L}^{-1}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$) y d) diferentes concentraciones de catalizador ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = 7,0$).

3.5.5. MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE NAPROXENO

Se analizaron tres muestras del efluente de la reacción de CWAO (180 min) por cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) en modo positivo por la técnica de electrospray (ESI) obtenidas a diferentes temperaturas de reacción (110, 130 y 160 °C), comparando los resultados obtenidos con una solución patrón de 20 mg L⁻¹ de naproxeno. El mecanismo propuesto era para la reacción a 130 °C, pero se realizaron algunas comparaciones con respecto a los productos detectados a las otras temperaturas. Considerando que el patrón es la sal sódica de naproxeno y la fase móvil del equipo es acetonitrilo, se pueden formar algunos aductos, y fueron considerados para el mecanismo propuesto, que se muestra en la Figura 3.40.

El naproxeno sobre la disolución patrón se detectó en modo positivo a los 16,01 min ((+)-ESI $m/z = 231$) y el compuesto con un (+)-ESI $m/z = 64, 105, 275, 316$, fue la señal de una molécula de acetonitrilo y sodio; de dos moléculas de acetonitrilo y un átomo de

sodio; del aducto formado con naproxeno y dos átomos de sodio; y el naproxeno aducto con dos átomos de sodio y una molécula de acetonitrilo, respectivamente. Todos los compuestos referenciados en este apartado por su m/z se expresan en la forma $[M + H]^+$.

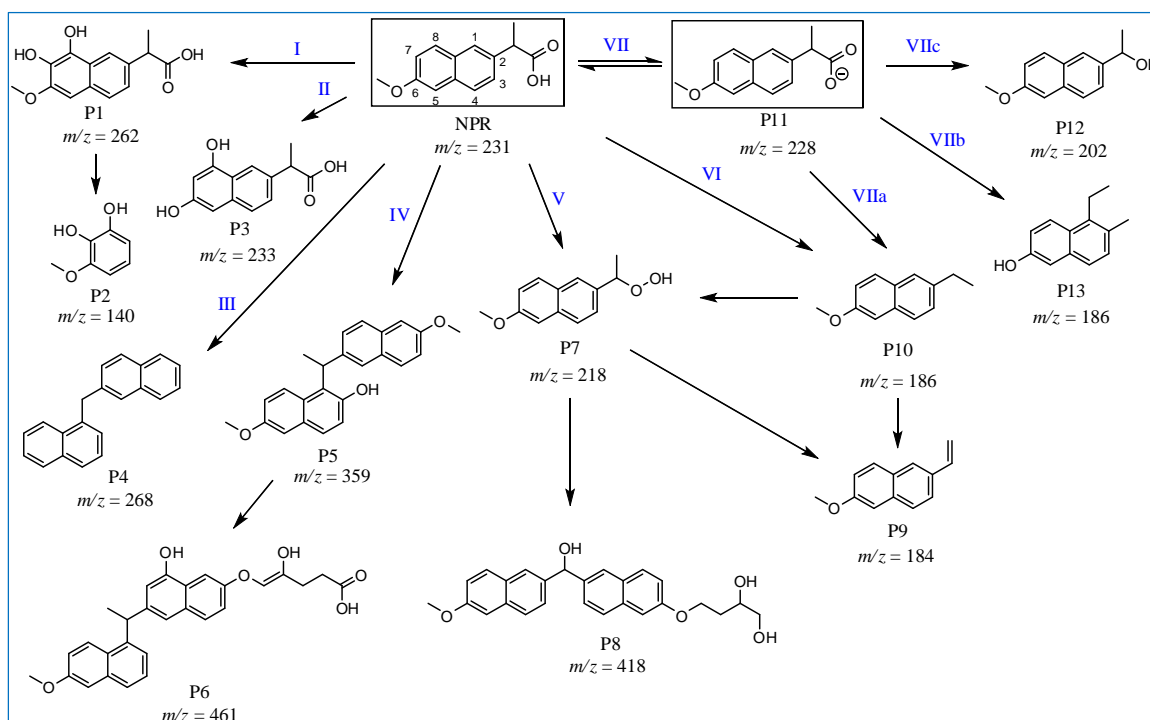


Figura 3.40. Posible mecanismo de degradación para naproxeno por CWAO catalizada por CNS-Ru(2%).

Para proponer las posibles vías de degradación de naproxeno en la reacción CWAO, solo se consideraron intensidades relativas entre 25 y 100 en cada tiempo de retención de los resultados del espectro de cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (LC-MS) y se buscaron estructuras con m/z entre 150 y 270 con algunas excepciones. En total, se detectaron 13 subproductos, que se utilizaron para proponer el mecanismo de degradación de naproxeno por CWAO, Figura 3.40. También se identificaron otros iones.

Se han propuesto siete posibles vías para la degradación de NPR. La mayoría de ellos tuvieron en común el ataque producido por el radical hidroxilo. De todas las rutas propuestas no está claro qué vía es la más importante durante la degradación de NPR por CWAO. Sin embargo, la intensidad más fuerte observada en el cromatograma de ión total (TIC) en forma positivo (+) en el modo de barridos completos de $m/z = 50 - 1000$ (modo SCAN) de la muestra se produjo a los 11,038 min. Como la muestra analizada era una muestra compleja, este pico se puede atribuir a varios compuestos, como se ha demostrado en el espectro de masas a 11,03 min. Se pueden asociar diferentes valores m/z a diferentes compuestos. En el mecanismo propuesto, solo un compuesto, P3, tuvo un tiempo de retención de 11,03 min. Esto sugiere que la vía II, en la que se forma P3, puede ser la preferencial en la degradación de naproxeno por CWAO [49]. Dado que la molécula de P3

es ácida, esto también puede explicar el pH ácido final medido en las muestras de reacción que se encontró alrededor de 4 en las reacciones.

Al comparar los espectros de masas de los productos obtenidos a 110, 130 y 160°C, se pudo observar que algunos compuestos aparecían a 130 y 160°C, pero no a 110°C. Algunos de estos compuestos fueron, por ejemplo, $m/z = 432,15$; $461,2$; $502,15$; que aparecieron en un tiempo de retención de 17,94 min. Además, otras especies solo aparecieron a una sola temperatura; por ejemplo, para 110 °C, $m/z = 306,2$ y $349,1$ a $t_R = 6,01$ min; para 130 °C, $m/z = 437,1$ a $t_R = 17,96$ min; y para 160 °C, $m/z = 708,35$ a $t_R = 35,65$ min. Como se puede apreciar, cuanto mayor es la temperatura de reacción, aparecen nuevos compuestos de mayor peso molecular dentro de los productos. La presencia de estos componentes con una m/z más alta que la del naproxeno puede explicarse por el hecho de que puede ocurrir una polimerización durante la reacción oxidativa [57]. Según los resultados de toxicidad los subproductos obtenidos en las condiciones óptimas de operación parecieron ser menos tóxicos en la mezcla total del efluente en comparación con el contaminante primario.

3.5.6. DEGRADACIÓN DE NAPROXENO CON EL CATALIZADOR CNS-Pt(2%)

A efectos de comparación se sintetizó un catalizador de Pt sobre el mismo soporte de nanoesferas de carbono, con un porcentaje en peso del 2% de Pt, para llevar a cabo la degradación de naproxeno con este catalizador y estudiar su estabilidad y reuso en las condiciones óptimas obtenidas para el catalizador de Ru. Este estudio tuvo como objetivo comparar ambas fases activas para determinar cuál muestra mayor actividad catalítica en la degradación de naproxeno.

Brevemente, como se puede ver en la Figura 3.36, el catalizador CNS-Pt(2%) mostró menos actividad que el CNS-Ru(2%), ya que, para la primera reacción, se obtuvo una degradación de solo 65,4% de naproxeno en 90 min de tiempo de reacción y del 97,5% en 180 min. Sin embargo, para la 4ª reacción consecutiva (3^{er} reuso del catalizador), se alcanzó un porcentaje de degradación del 96% de naproxeno a los 180 min de tiempo de reacción, esto fue solo 1,5% menos que la conversión obtenida con el catalizador fresco, considerándose esta variación como error experimental. El análisis de carbono total mostró una reducción en la degradación carbono pasando de 29 a 13%, para la primera y cuarta reacción, respectivamente. La alta estabilidad observada del catalizador a base de Pt puede explicarse por la disminución mucho menor en el valor de la superficie BET, de tan solo un 3%.

Para el catalizador CNS-Pt(2%), se encontraron valores de eliminación de aromaticidad de 18 y 80% para las reacciones WAO y CWAO (WAO NPR.H₂O y NPR.H₂O CNS-Pt), respectivamente, como se puede observar en la Figura 3.33. Se llevaron a cabo algunos otros análisis, como espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), fisisorción de N₂, microscopía

electrónica de barrido, análisis elemental y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), con el fin de demostrar la estabilidad de este catalizador después de varias reacciones. No se observaron cambios en la superficie química del catalizador CNS-Pt utilizado, como se pudo concluir a partir de los resultados de espectros de ATR-FTIR. Las micrografías SEM confirmaron que las nanoesferas mantuvieron su forma esférica después de la reacción. Por otro lado, el análisis elemental mostró que después de 4 reacciones el porcentaje de carbono en el sólido disminuyó alrededor de un 7% (de 68,13 a 61,56%), como en el caso del catalizador CNS-Ru(2%). Además, los valores de toxicidad medidos a los 15 min mostraron una disminución importante, de 2,67 a 1,22 unidades de toxicidad (UT), para la primera y cuarta reacción, respectivamente. Además, el análisis ICP-MS confirmó que el comportamiento de este catalizador fue el mismo que el encontrado para el catalizador CNS-Ru, es decir, a medida que se realizaron más reacciones, la lixiviación de la fase activa fue menor, de 1,14 a 0,96% para la 1ª y 3ª reutilización, respectivamente. Los valores medidos fueron similares a los encontrados en la literatura [44,53,56].

3.5.7. DEGRADACIÓN DE NAPROXENO EN UNA MATRIZ ACUOSA RESIDUAL HOSPITALARIA

La realización de experimentos en los que el compuesto clave a eliminar se disuelve en agua ultrapura para la obtención de los valores de parámetros cinéticos y la optimización de variables de reacción, así como el estudio de la estabilidad del catalizador forma parte solo del estudio preliminar de un estudio mucho más complejo y de más extensión [58,59]. En este artículo se quiso abordar el siguiente paso en este estudio que consistió en la experimentación con una matriz acuosa procedente de un agua residual hospitalaria sin tratar (HospWW) con las características macroscópicas resumidas en la Tabla 3.14. La matriz acuosa seleccionada no contenía naproxeno entre los 59 compuestos que poseía, por lo que, para algunas reacciones, el agua HospWW fue dopada con una concentración de naproxeno de 20 mg L^{-1} . Los experimentos llevados a cabo sin catalizador se denominaron WAO NPR.HospWW. Por lo tanto, en el caso de las reacciones CWAO, cada experimento se nombró con el nombre de la matriz acuosa utilizada seguido del catalizador probado. Todos estos experimentos se llevaron a cabo en las condiciones óptimas de operación, es decir, $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 bar, $0,75 \text{ g L}^{-1}$ de CNS-Ru(2%) o CNS-Pt(2%), y $\text{pH}_0 \approx 7,0$.

Se midieron diferentes parámetros y se compararon con los valores correspondientes obtenidos para naproxeno en agua ultrapura. El primer parámetro analizado fue la degradación de naproxeno en las diferentes matrices acuosas y reacciones. La degradación de naproxeno en 180 minutos de tiempo de reacción mostró la siguiente tendencia: $\text{H}_2\text{O CNS-Ru} > \text{H}_2\text{O CNS-Pt} > \text{HospWW CNS-Ru (82\%)} > \text{HospWW CNS-Pt (61\%)} > \text{WAO H}_2\text{O} > \text{WAO HospWW}$ (Figura 3.33). Así, el valor de degradación más alto

se logró en la reacción CWAO de naproxeno en agua ultrapura con el catalizador CNS-Ru (100%) y el más bajo en la reacción WAO de naproxeno en la matriz acuosa (5%).

Tabla 3.14. Parámetros macroscópicos representativos de la matriz acuosa HospWW.

Parámetro	Valor
pH	8,5
TC (mg L ⁻¹)	60
TN (mg L ⁻¹)	40
Conductividad a 20 °C (mS cm ⁻²)	1,17
Aromaticidad a 254 nm	0,17
[NH ₄ ⁺] (mg L ⁻¹)	75
[NO ₃ ⁻] (mg L ⁻¹)	0,64
DQO (mg L ⁻¹)	365
SST (mg L ⁻¹)	138
Compuestos fenólicos (mg L ⁻¹)	8,9

Con respecto a la aromaticidad, este parámetro se analizó a la mayor absorbancia en el intervalo medido, es decir, a 230 nm [55]. Este máximo está muy cerca del pico de absorción máximo de naproxeno ([232-233] nm). Sin embargo, la ley de Beer-Lambert no era aplicable al naproxeno en la matriz HospWW debido a que no solo existía el naproxeno, sino también otros compuestos aromáticos que estaban absorbiendo en este intervalo del espectro. Entonces, no se puede establecer una correlación directa entre la concentración de naproxeno medida por HPLC y la señal de absorción medida por el espectrofotómetro. Además, fue posible observar que el naproxeno funcionó como un trazador de compuestos aromáticos en el agua HospWW debido a que no se observó un pico máximo para aquellas disoluciones de HospWW sin naproxeno (-HospWW). Como consecuencia, ni las líneas de naproxeno ni las líneas de aromaticidad aparecieron en las reacciones con esta matriz acuosa en la Figura 3.33. Para el resto de reacciones, los valores más altos de eliminación de aromaticidad se encontraron para las reacciones CWAO con naproxeno en agua ultrapura con CNS-Ru y catalizador CNS-Pt (86 y 80%, respectivamente). Se siguió la misma tendencia para las reacciones CWAO con agua HospWW dopada con naproxeno, con valores de eliminación de 59 y 36% para el catalizador CNS-Ru y CNS-Pt, respectivamente. Por lo tanto, la eliminación de aromaticidad de la reacción WAO en HospWW fue solo del 5%, mientras que en el agua ultrapura fue del 18%.

El tercer parámetro estudiado fue la eliminación del carbono total. Los valores de eliminación de carbono total determinados oscilaron entre el 69,2% para la reacción CWAO de naproxeno en agua ultrapura con el catalizador CNS-Ru y el 2% para la reacción WAO de naproxeno en la matriz acuosa HospWW. Las diferencias de los valores de eliminación de carbono total entre el CWAO con naproxeno en agua ultrapura con CNS-Pt y naproxeno en HospWW con CNS-Ru podrían considerarse en el intervalo de error experimental (3%). La tendencia observada en la eliminación de TC fue la siguiente: NPR.H₂O CNS-Ru > NPR.HospWW CNS-Ru (31,1%) > NPR.H₂O CNS-Pt (29%) > -HospWW CNS-Ru (20,4%) > -HospWW CNS-Pt (18%) > NPR.HospWW CNS-Pt

(11,9%) > WAO NPR.H₂O (9,5%) > WAO -HospWW (4%) > WAO NPR.HospWW (2%).

Para los tres parámetros estudiados la eliminación fue mayor en las reacciones catalizadas que sin catalizar. También es de destacar que el porcentaje de eliminación fue mayor en los casos en que la matriz acuosa era agua ultrapura, como era de esperar. Esto se puede explicar ya que la matriz HospWW contenía 59 compuestos farmacéuticos que, durante la reacción, competían entre ellos y con el naproxeno al mismo tiempo (en el caso de que la matriz estuviera dopada) por los radicales hidroxilo para ser transformados. Entonces, se podría concluir que la selectividad hacia este compuesto en estas aguas residuales es baja, ya que un número importante de los radicales hidroxilo generados están reaccionando en la oxidación de otros compuestos presentes en el efluente con constantes de velocidad similares a las del contaminante objetivo [60]. También se midió la lixiviación de Ru y Pt en el efluente líquido de las reacciones con naproxeno en la matriz acuosa HospWW, encontrándose altos valores en el efluente (1,61 y 8,18%, para Ru y Pt, respectivamente). Sorprendentemente, el valor medido de lixiviación para el catalizador a base de platino fue mucho mayor que los encontrados en la literatura [44,53,56].

Se realizaron análisis de DQO y los resultados fueron 48 mg L⁻¹ para la reacción del NPR.HospWW CNS-Ru y 68 mg L⁻¹ para el NPR.HospWW CNS-Pt. Se midió el valor toxicidad de la matriz acuosa HospWW inicial dopada con naproxeno y fue de 2,59. Los valores obtenidos después de las reacciones catalizadas fueron de 2,53 unidades de toxicidad para NPR.HospWW CNS-Ru y 3,10 unidades de toxicidad para NPR.HospWW CNS-Pt. Por tanto, el mejor resultado se obtuvo con el catalizador CNS-Ru, ya que no se vio incrementada la toxicidad del efluente final respecto a la original.

Como consecuencia, en base a los resultados obtenidos, las reacciones CWAO que utilizan el catalizador CNS-Ru(2%) funcionaron mejor que CNS-Pt(2%). Además, esta podría ser una tecnología beneficiosa y ecológica para garantizar una eliminación parcial o total de la toxicidad de las matrices acuosas reales.

3.6. DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS RESIDUALES REALES CON DIFERENTES CATALIZADORES

Este apartado de resultados, sin publicar aún, surgió con la intención de complementar y comparar los resultados obtenidos hasta el momento con unos nuevos originados a partir de la experimentación con dos matrices acuosas reales adicionales: una procedente de un efluente de la EDAR de una industria farmacéutica (PhWWTP) y otra procedente del río Manzanares (SW), ambas dentro de la Comunidad de Madrid. Los catalizadores que se emplearon fueron: CNS-Ru(2%), CNS-Pt(2%), CNS-Fe(2%), CNS-Ni(2%) y MWCNT-Ru(2%). Se realizó una caracterización previa de las matrices

acuosas, Tabla 3.15. Todas las reacciones se realizaron para cada compuesto a sus condiciones óptimas previamente establecidas en cada uno de los tres artículos anteriores, que se recuerdan en la Tabla 3.16.

Tabla 3.15. Parámetros macroscópicos representativos de la matriz acuosa PhWWTP y SW.

Parámetro	PhWWTP	SW
pH	7,4	6,1
TC (mg L ⁻¹)	487	27
TN (mg L ⁻¹)	56	2
Conductividad a 20 °C (mS cm ⁻²)	0,56	0,16
Aromaticidad a 254 nm	0,12	0,16
[NH ₄ ⁺] (mg L ⁻¹)	0,80	2,43
[NO ₃ ⁻] (mg L ⁻¹)	0,02	1,84
DQO (mg L ⁻¹)	18	16
SST (mg L ⁻¹)	80	140
Compuestos fenólicos (mg L ⁻¹)	2,0 10 ³	9,8 10 ⁴

Tabla 3.16. Condiciones optimizadas para las reacciones CWAO de bisfenol A (BPA), ciprofloxacina (CPF) y naproxeno (NPR) con CNS-Ru(2%).

Compuesto	T (°C)	P (bar)	[CNS-Ru] (g L ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH ₀
BPA	130	20	2,00	20	7
CPF	140	20	0,67	20	7
NPR	130	20	0,75	20	7

3.6.1. DEGRADACIÓN DE BISFENOL A, CIPROFLOXACINA Y NAPROXENO EN AGUA ULTRAPURA CON OTROS CATALIZADORES

En este apartado se estudiaron las degradaciones de los compuestos en agua ultrapura con diferentes catalizadores y se exponen a continuación la evolución de la degradación entre catalizadores para un mismo compuesto, Figura 3.41 así como entre compuestos para un mismo catalizador, Figura 3.42 y la comparación conjunta a 180 min de tiempo de reacción, Figura 3.43. Es importante no solo comparar la degradación final a un tiempo de 180 min, sino también la evolución en la degradación, porque como se observa en la Figura 3.42a, hay un cruce de curvas de degradación entre el catalizador de Pt y Ni. Se exponen los resultados de nuevo para el catalizador CNS-Ru(2%) en los tres compuestos para poder realizar la comparación con el resto de catalizadores.

En la Figura 3.41a se observó de forma conjunta lo que se expuso en los tres artículos de forma separada. En términos de degradación, de los tres contaminantes, el que evolucionó ligeramente más rápido en su velocidad de degradación fue la ciprofloxacina, pero los 3 alcanzaron una degradación a los 90 min. En la Figura 3.41b se observa que el catalizador que condujo a menores niveles de degradación fue el realizado con CNS-Pt para la eliminación de naproxeno, con una conversión a los 90 min de tiempo de reacción del 65%, mientras que la ciprofloxacina a ese mismo tiempo tuvo una conversión del 90%. Los tres compuestos a 180 min de reacción fueron eliminados, alcanzando una conversión

superior al 98%. Con el catalizador de Fe, Figura 3.41c, el compuesto que presentó una cinética de degradación más lenta fue el bisfenol A y el más rápido la ciprofloxacina. La degradación para el bisfenol A a 90 min de tiempo de reacción fue del 60%, el naproxeno 80% y la ciprofloxacina 93%. El catalizador de Ni alcanzó una conversión inferior de naproxeno, siendo a 90 min de tiempo de reacción, un 48% de degradación, mientras que para el bisfenol A fue de 79% y para la ciprofloxacina 91%, Figura 3.41d. Aparentemente, los catalizadores de Fe y Ni podrían competir en degradar la ciprofloxacina casi en los mismos términos que se consigue con el catalizador CNS-Pt(2%).

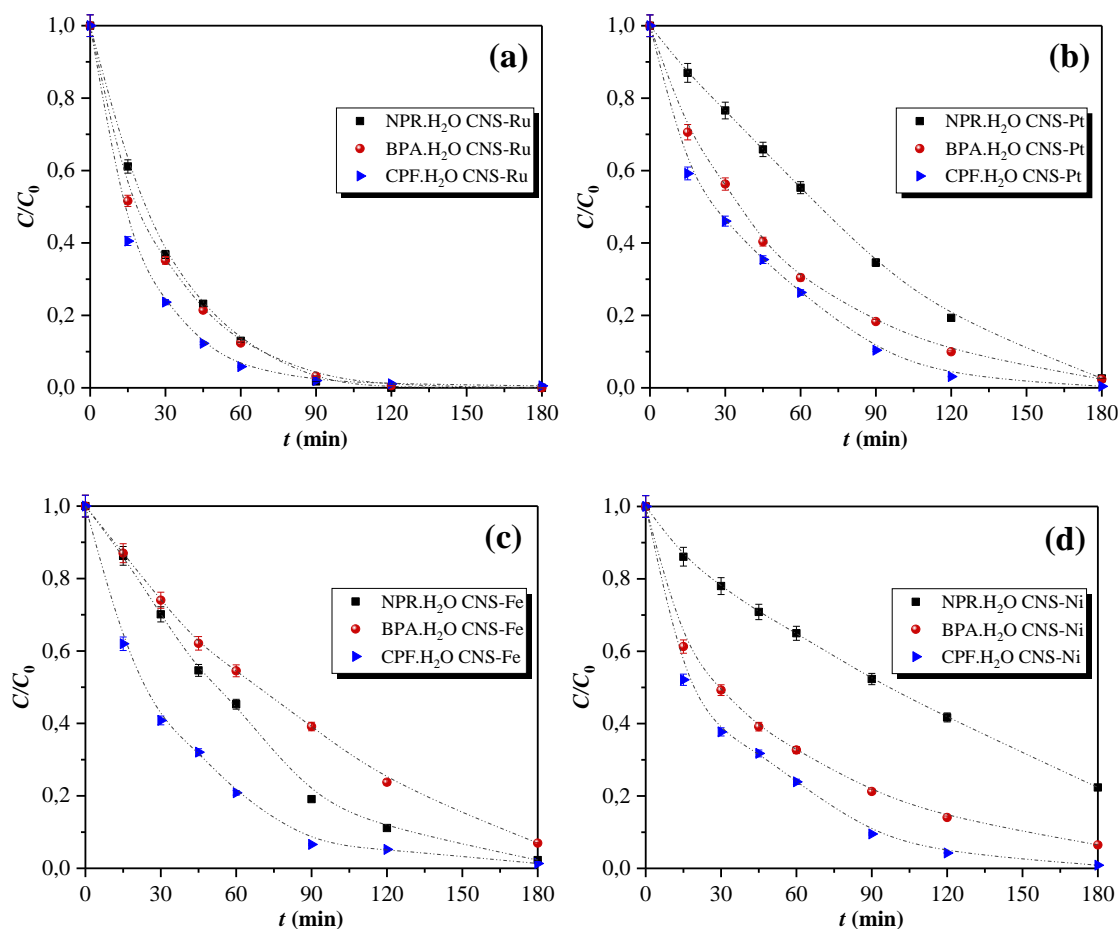


Figura 3.41. Degradación por CWAO de los contaminantes en agua ultrapura según el catalizador empleado: a) CNS-Ru, b) CNS-Pt, c) CNS-Fe y d) CNS-Ni.

En la Figura 3.42a se observa que la degradación más lenta se produjo cuando se utilizó el catalizador de Fe, seguida de la degradación con el catalizador CNS-Ni y Pt y la mejor para el catalizador CNS-Ru. Para el compuesto ciprofloxacina, Figura 3.42b, la degradación sufrió una notable diferencia cuando se empleó Ru respecto al resto de catalizadores. Sin embargo, tanto el Pt, Fe y Ni mostraron resultados bastante similares. Respecto al naproxeno, en la Figura 3.42c, fue el compuesto que más diferencia exhibió en la degradación con el uso de diferentes catalizadores, siendo el catalizador de CNS-Ni, el que peor resultados aportó.

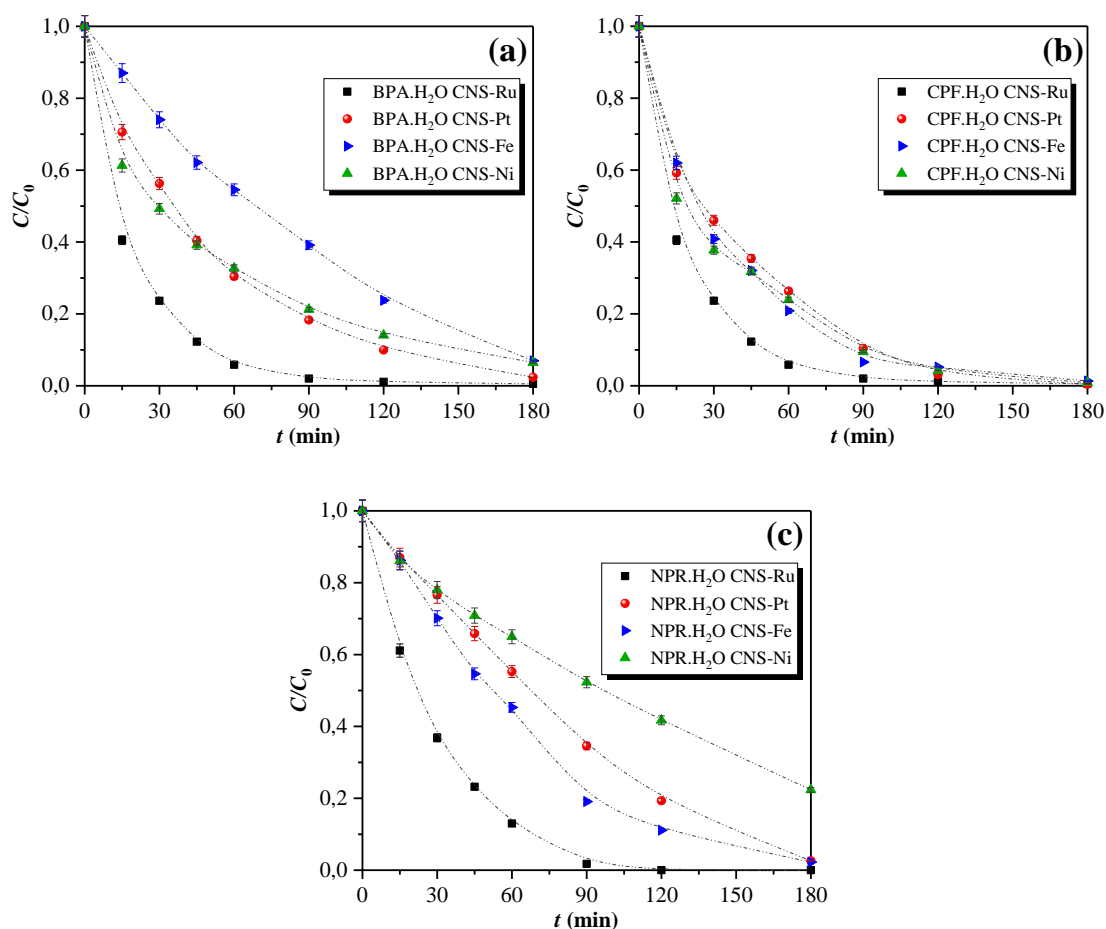


Figura 3.42. Degradación por CWAO con los catalizadores para los contaminantes en agua ultrapura: a) bisfenol A, b) ciprofloxacina, c) naproxeno.

Con la Figura 3.43 se pueden apreciar mejor los resultados a un tiempo de 180 min de tiempo de reacción, obteniendo para los tres compuestos y cuatro catalizadores una degradación mayor al 97%, excepto para el bisfenol A con los catalizadores de Fe y Ni; y para el naproxeno con el catalizador de Ni.

Otro catalizador que se empleó fue el sintetizado MWCNT-Ru a partir del soporte comercial nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Las degradaciones obtenidas fueron las que se muestran en la Figura 3.44. La completa degradación a los 30 min de tiempo de reacción para el bisfenol A, a los 45 min para el naproxeno y del 97% para la ciprofloxacina a los 45 min también. Sin embargo, los experimentos con el soporte demostraron que este no es una opción recomendable para la síntesis de catalizadores por este método, debido a la gran capacidad de adsorción que presentaron: 97% de adsorción para el bisfenol A a los 45 min y 99% a los 180 min para la ciprofloxacina y naproxeno.

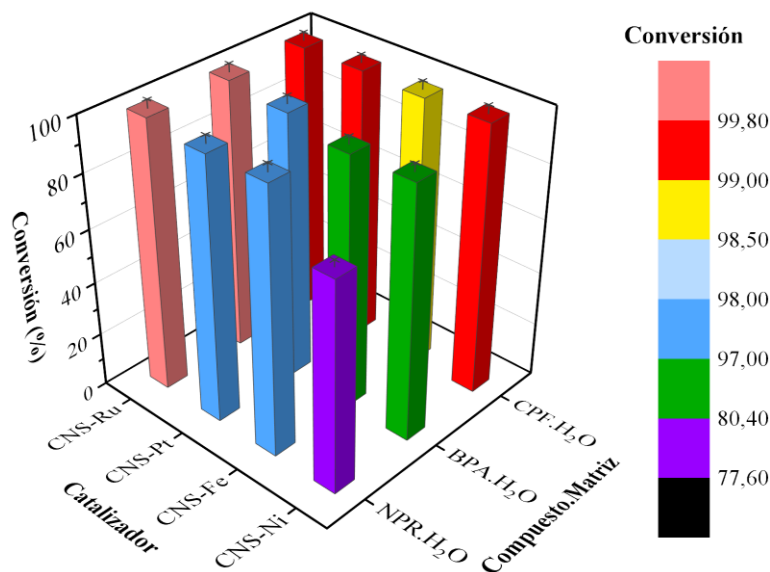


Figura 3.43. Degradación a 180 min de tiempo de reacción en las reacciones catalizadas con los 3 compuestos en agua ultrapura y diferentes catalizadores a las condiciones óptimas de cada uno.

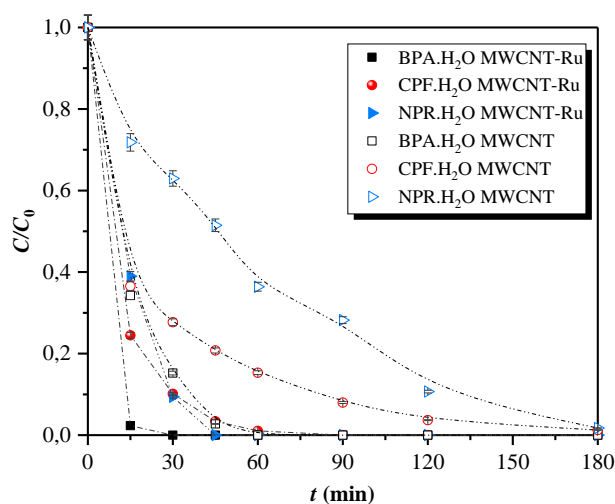


Figura 3.44. Degradación de bisfenol A, ciprofloxacin y naproxeno en agua ultrapura con el catalizador MWCNT-Ru(2%) por CWAO y el soporte de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) por WAO a las condiciones óptimas de cada uno.

3.6.2. DEGRADACIÓN CON EL CATALIZADOR DE RU SOPORTADO SOBRE NANOESFERAS DE CARBONO (CNS-RU) PARA TODOS LOS COMPONENTES Y MATRICES ACUOSAS REALES

En la Figura 3.45 se puede observar que la degradación obtenida en las reacciones catalíticas de los tres compuestos estudiados siguieron la misma tendencia: la degradación más rápida fue la del compuesto en agua ultrapura; en segundo lugar, el compuesto con la matriz acuosa procedente de río (agua superficial); en tercer lugar, la del compuesto con la matriz acuosa hospitalaria; y, en último lugar, la del compuesto con la matriz acuosa

después del tratamiento de EDAR de la industria farmacéutica. Este orden es similar al contenido en carga orgánica, siendo la del agua ultrapura debida al compuesto disuelto y la matriz acuosa de la EDAR la de mayor carga orgánica. Destacar que este orden de degradación no se cumplió en el proceso no catalítico. También, se apreciaron diferentes comportamientos en las curvas de degradación, así el compuesto más rápido en degradarse y para las diferentes matrices fue la ciprofloxacina, Figura 3.45b, seguido de la degradación de bisfenol A en la matriz acuosa del agua superficial. La menor degradación obtenida fue la de naproxeno en la matriz acuosa PhWWTP, con una degradación del 26% (Figura 3.45c), seguida de la degradación de bisfenol A en la matriz acuosa PhWWTP, con una conversión del 35%, Figura 3.45a.

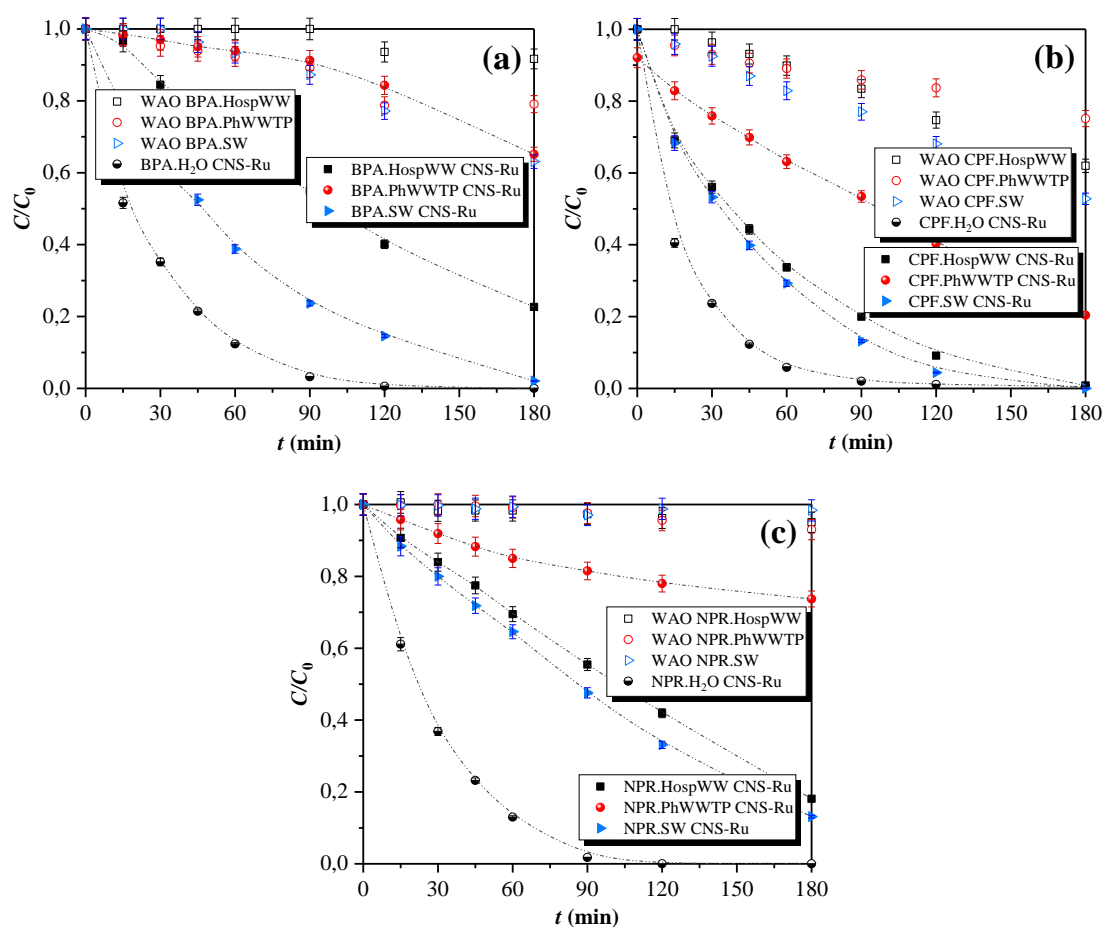


Figura 3.45. Degradación de (a) bisfenol A (BPA), b) ciprofloxacina (CPF), c) naproxeno (NPR) por WAO y CWAO en diferentes matrices acuosas empleando como catalizador CNS-Ru(2%).

En la Figura 3.46 se observa de forma conjunta los resultados obtenidos en las degradaciones para un tiempo de 180 min de reacción en función de la matriz acuosa empleada y el tipo de contaminante. Así, las degradaciones fueron superiores al 99,5% para el caso de ciprofloxacina en la matriz acuosa del agua superficial y bisfenol A y naproxeno en agua ultrapura. Las siguientes degradaciones con una conversión superior al 99% se

alcanzaron para ciprofloxacina en agua ultrapura y la matriz acuosa HospWW. Finalmente, al 97,5% se encontró la degradación de bisfenol A en la matriz acuosa del agua superficial. El resto de disoluciones presentaron degradaciones entre 70 y 97%, excepto el bisfenol A y naproxeno en la matriz acuosa PhWWTP, que fueron las menos degradadas.

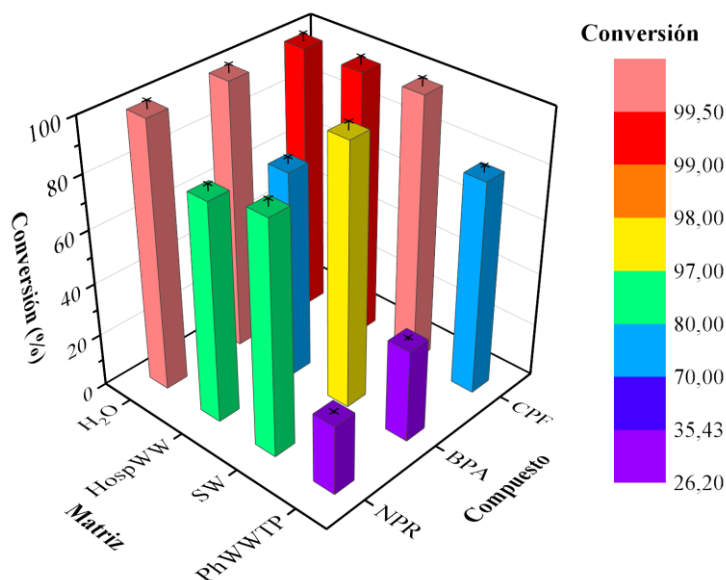


Figura 3.46. Degradación de bisfenol A, ciprofloxacina y naproxeno en diferentes matrices acuosas en las condiciones óptimas de cada uno de ellos (CNS-Ru(2%) y 180 min de tiempo de reacción).

En la Figura 3.47 se puede observar la conversión de carbono total, nitrógeno total y carbono inorgánico en dos de las tres matrices reales empleando en todas ellas el catalizador CNS-Ru(2%). El agua de río tenía tan poca carga orgánica que no se pudo seguir la evolución de su degradación. El valor más alto de degradación de carbono total fue para la reacción de bisfenol A contenido en la matriz de agua hospitalaria con CNS-Ru (74,7%), seguida de naproxeno en el agua hospitalaria con CNS-Ru (31,1%) y la reacción de menor degradación fue la realizada con ciprofloxacina en agua hospitalaria empleando CNS-Ru (7,3%). La mayor degradación de nitrógeno total se alcanzó en la reacción de BPA en el agua hospitalaria (22,1%) seguida de bisfenol A en la matriz de agua farmacéutica (19,4%) y la de menor degradación fue la reacción de ciprofloxacina en la matriz farmacéutica (5,8%). La reacción de bisfenol A en agua hospitalaria obtuvo una degradación de carbono inorgánico del 90,3%, mientras que la reacción de bisfenol A en agua farmacéutica obtuvo una degradación del 39,6%. Se puede resumir de este gráfico que para el caso de bisfenol A y naproxeno la degradación de materia orgánica (carbono total - TC) fue mejor en la matriz de agua hospitalaria, mientras que para la ciprofloxacina fue para la matriz de agua farmacéutica. Sin embargo, para la degradación del nitrógeno total para los tres compuestos, la degradación fue mayor en la matriz hospitalaria.

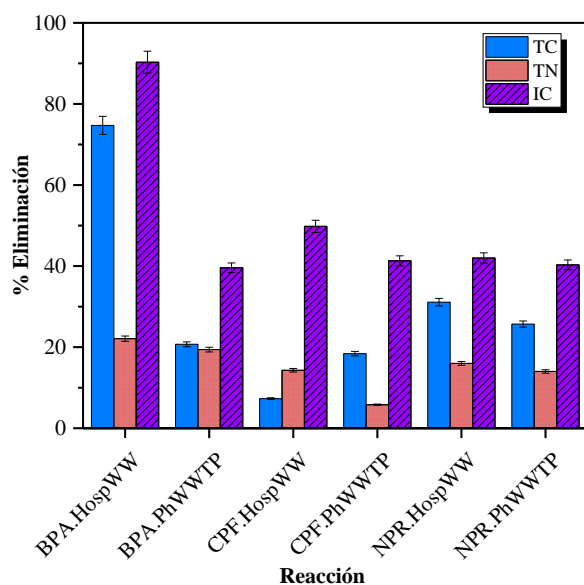


Figura 3.47. Eliminación de carbono total (TC), nitrógeno total (TN) y carbono inorgánico (IC) para las reacciones en las matrices acuosas de todos los compuestos con CNS-Ru(2%).

3.6.3. DEGRADACIÓN DE BISFENOL A, CIPROFLOXACINA Y NAPROXENO EN LA MATRIZ ACUOSA HOSPWW CON EL CATALIZADOR CNS-Pt(2%)

En la Figura 3.48 se puede observar la degradación frente al tiempo de reacción de los tres compuestos estudiados en la matriz acuosa HospWW con el catalizador CNS-Pt(2%). La degradación fue más rápida para el caso de la ciprofloxacina (CPF), seguida del bisfenol A (BPA) y naproxeno (NPR).

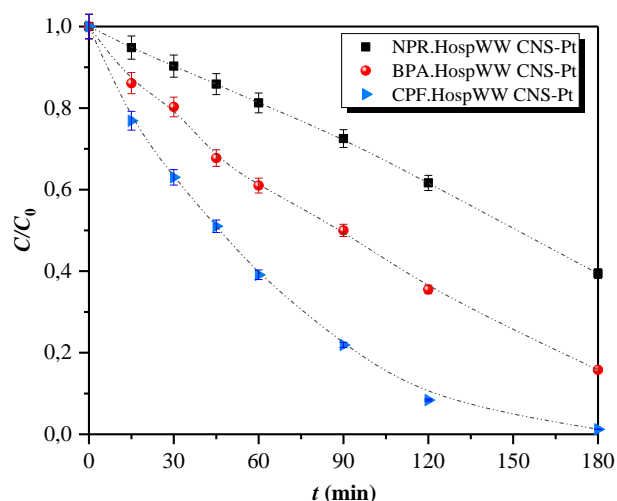


Figura 3.48. Degradación de naproxeno, bisfenol A y ciprofloxacina, en sus condiciones óptimas en la matriz acuosa HospWW con CNS-Pt(2%).

El gráfico de la Figura 3.49 muestra la comparación de las degradaciones llevadas a cabo a 180 min de tiempo de reacción para los diferentes compuestos, con el catalizador

de Ru y Pt para la matriz acuosa HospWW obteniéndose un orden de degradación con el catalizador CNS-Ru: ciprofloxacina > naproxeno > bisfenol A, mientras que para el catalizador CNS-Pt el orden de degradación fue: ciprofloxacina > bisfenol A > naproxeno.

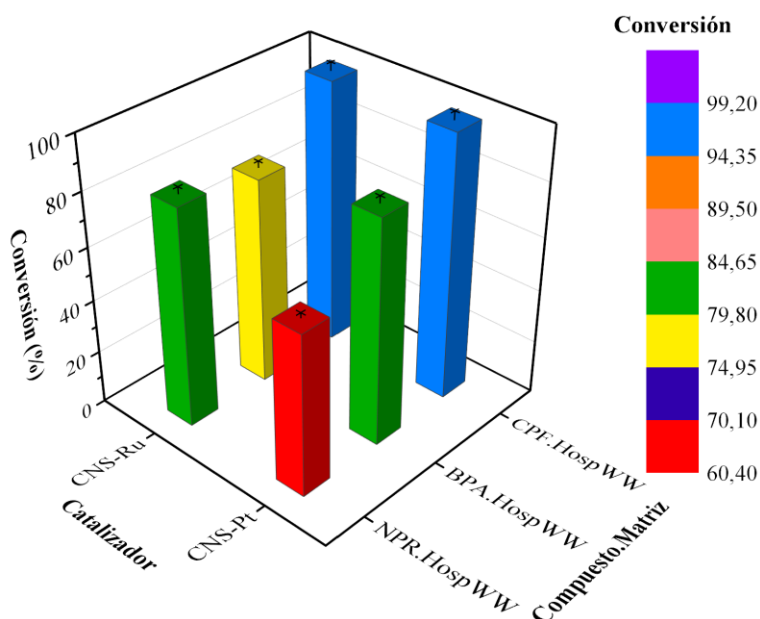


Figura 3.49. Degradación de BPA, CPF y NPR presentes en la matriz acuosa HospWW empleando como catalizador CNS-Ru y CNS-Pt a 180 min. de tiempo de reacción y con las condiciones óptimas.

En la Figura 3.50 se muestra la eliminación de carbono total, nitrógeno total y carbono inorgánico para las reacciones de bisfenol A, ciprofloxacina y naproxeno en agua hospitalaria con los catalizadores de CNS-Ru y CNS-Pt. De los tres compuestos la mayor degradación de carbono total tuvo lugar en la reacción de bisfenol A contenido en la matriz de agua hospitalaria con CNS-Ru (74,7%), seguida de naproxeno en el agua hospitalaria con CNS-Ru (31,1%) y la reacción de menor degradación fue aquella de ciprofloxacina en agua hospitalaria con CNS-Ru (7,3%). Para el caso del nitrógeno total, la reacción con mayor degradación volvió a ser bisfenol A en agua hospitalaria con CNS-Ru (22,1%) y la de ciprofloxacina en agua hospitalaria con CNS-Pt fue la de menor degradación (13,6%). La conversión de carbono inorgánico fue desde 90,3% con la reacción de bisfenol A en agua hospitalaria y CNS-Ru a 22% en la reacción de naproxeno en agua hospitalaria con CNS-Pt. De este gráfico se puede resumir que la degradación de materia orgánica (carbono total - TC) fue mejor en el caso del bisfenol A y naproxeno para el catalizador CNS-Ru(2%) y para la ciprofloxacina con el catalizador de CNS-Pt(2%). Para la eliminación del nitrógeno la eliminación fue mejor en todos los compuestos con el catalizador CNS-Ru(2%).

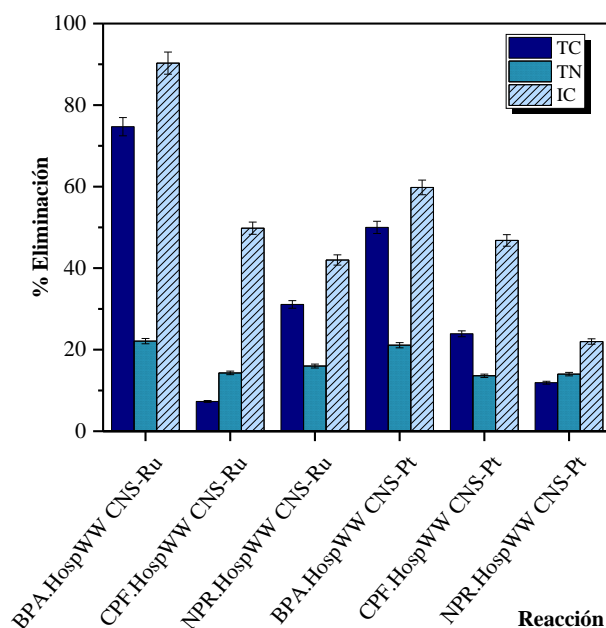


Figura 3.50. Eliminación de carbono total (TC), nitrógeno total (TN) y carbono inorgánico (IC) para todos los compuestos en agua hospitalaria con CNS-Ru(2%) y CNS-Pt(2%).

3.6.4. DEGRADACIÓN DE NAPROXENO EN LAS 3 MATRICES ACUOSAS REALES CON DIFERENTES CATALIZADORES

En la Figura 3.51 se muestra la evolución de la degradación de naproxeno para las diferentes matrices y catalizadores. En la degradación de naproxeno en la matriz acuosa HospWW, Figura 3.51a, se obtuvo una mayor degradación empleando el catalizador de Ru, seguida por la que tuvo lugar con el catalizador de Ni hasta los 120 min de tiempo de reacción. Para el caso de la matriz acuosa PhWWTP la degradación más rápida fue la llevada a cabo con el catalizador de Pt, pero apenas hubo diferencia entre el resto de catalizadores. En el caso de la matriz acuosa del agua superficial, hubo una clara diferencia entre los catalizadores utilizados, siendo el que obtuvo resultados mejores el de Ru. Cabe destacar que las degradaciones en la representación C/C_0 frente a t mostraron una relación de línea recta en los tres casos, mientras que el bisfenol A y ciprofloxacina mostraron una relación curva, Figura 3.45a y Figura 3.45b.

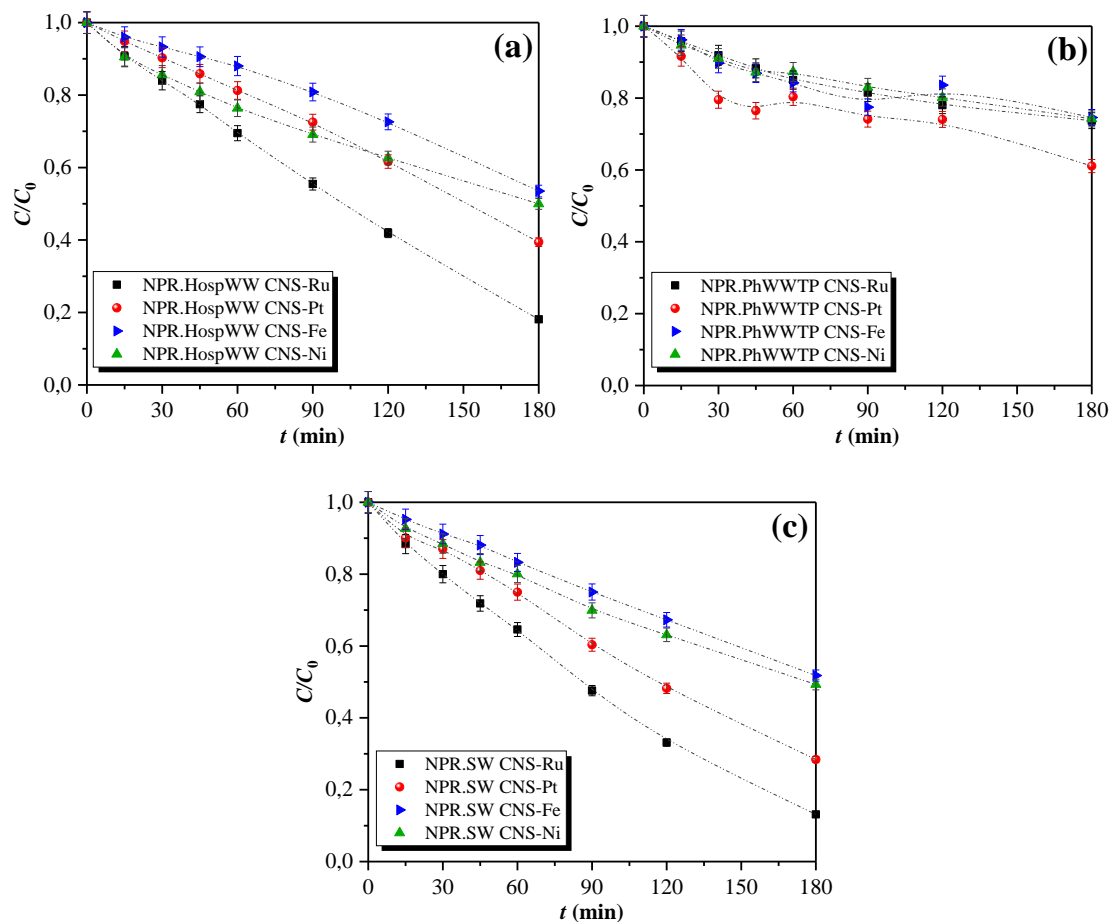


Figura 3.51. Degradación de naproxeno con los catalizadores CNS-Ru, CNS-Pt, CNS-Fe, CNS-Ni y las matrices acuosas: a) HospWW, b) PhWWTP y c) SW.

En la Figura 3.52 se puede observar la degradación de naproxeno a 180 min de tiempo de reacción en las diferentes matrices acuosas y diferentes catalizadores, en la cual se aprecia que la mayor degradación se alcanzó empleando CNS-Ru como catalizador en las matrices acuosas HospWW y SW, mientras que la menor degradación se obtuvo cuando la matriz acuosa fue PhWWTP.

Paralelamente, ya que se había determinado la toxicidad de NPR.HospWW CNS-Ru y NPR.HospWW CNS-Pt previamente a los 15 min de exposición [3], también se determinaron en este caso las de la degradación de NPR.HospWW CNS-Fe y NPR.HospWW CNS-Ni, que fueron 4,30 y 2,83 unidades de toxicidad, respectivamente. Estos valores no quedaron por debajo del valor inicial de partida, previamente comentado.

En la Figura 3.53 se muestra la eliminación en el contenido en carbono total, nitrógeno y carbono inorgánico para las reacciones con el compuesto naproxeno en dos de las tres matrices reales con los catalizadores CNS-Ru(2%), CNS-Pt(2%), CNS-Fe(2%) y CNS-Ni(2%). La mayor eliminación de carbono total se obtuvo para naproxeno en la matriz de agua hospitalaria con CSN-Ru (31,1%) y la menor para naproxeno en agua hospitalaria con CNS-Ni (3,9%). En el caso del nitrógeno la degradación mayor con un valor de 16%

fue para el caso de naproxeno en agua hospitalaria con CNS-Ru y el menor valor se obtuvo en la reacción de naproxeno en agua hospitalaria con CNS-Fe (7%). La mayor degradación de carbono inorgánico tuvo lugar en la reacción de naproxeno en agua hospitalaria con CNS-Fe (49,1%) y la menor en la de naproxeno en agua hospitalaria con CNS-Pt. La tendencia decreciente que siguió la degradación de carbono total en las reacciones de naproxeno en ambas matrices según el catalizador fue: CNS-Ru > CNS-Pt > CNS-Fe > CNS-Ni, siendo la diferencia de degradaciones entre los catalizadores usados en el caso de la matriz de agua farmacéutica menor que en el caso de la matriz de agua hospitalaria. Esta misma tendencia fue seguida para la degradación del nitrógeno total en las reacciones de naproxeno en la matriz de agua hospitalaria, pero no el caso de la matriz de agua farmacéutica donde el mayor valor de degradación fue cuando se utilizó el catalizador CNS-Fe y el menor para el catalizador CNS-Ni.

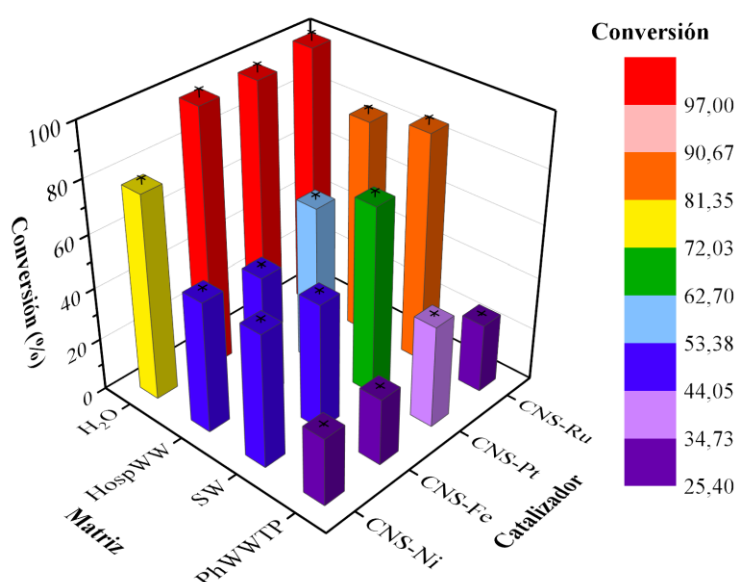


Figura 3.52. Degradación a 180 min de tiempo de reacción de naproxeno empleando distintas matrices acuosas y catalizadores.

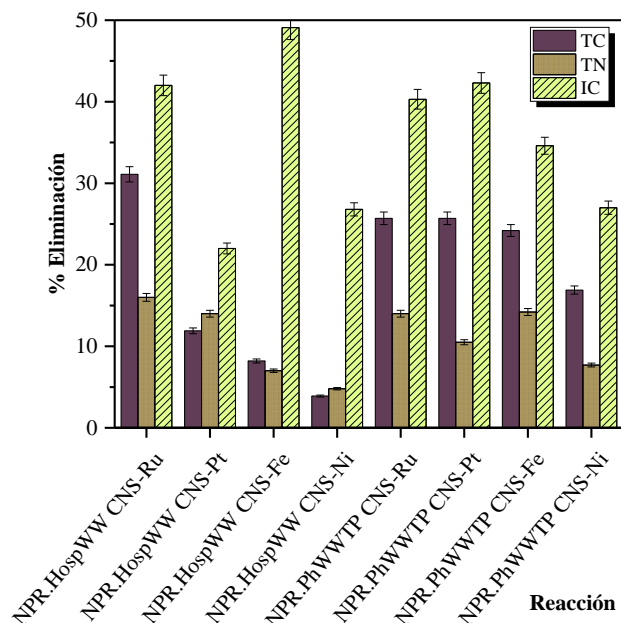


Figura 3.53. Eliminación de carbono total (TC), nitrógeno total (TN) y carbono inorgánico (IC) para las reacciones de naproxeno en diferentes matrices y diferentes catalizadores al 2% de metal.

3.6.5. DEGRADACIÓN DE SOLUCIONES DE BISFENOL A Y NAPROXENO EN AGUA ULTRAPURA (REACCIONES DE REÚSO DEL CATALIZADOR)

Hasta el momento, en los artículos publicados [1–3], se había estudiado la posibilidad de reutilizar los catalizadores de CNS-Ru en la degradación de bisfenol A y de CNS-Pt también para naproxeno. Los resultados, aún sin publicar, se muestran con los resultados ya publicados para comparar las diferencias obtenidas.

Se realizaron experimentos de reutilización del catalizador de CNS-Pt en la degradación de bisfenol A en agua ultrapura con el objetivo de compararlos con los obtenidos en el apartado 3.3. Se observa en la Figura 3.54 que la degradación de bisfenol A con CNS-Pt(2%) fue más lenta que la degradación obtenida con CNS-Ru, ya que para un tiempo de 90 min de reacción con el catalizador de CNS-Ru se obtuvo una conversión superior al 97%, mientras que con CNS-Pt esta era del 82%. A 180 min de tiempo de reacción, la conversión alcanzada con CNS-Pt fue del 98%, mientras que para la 3ª reacción fue del 91% y a los 90 min de tiempo de reacción del 69%. Esta reducción podría deberse al taponamiento de los poros del catalizador y formación de óxidos. Por tanto, la degradación del bisfenol A en agua ultrapura es superior al 98% con el catalizador en el caso del catalizador de CNS-Ru. Degradaciones del 98% solo se pueden alcanzar en 180 min con el catalizador CNS-Pt. Se realizó el análisis del lixiviado por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) repitiendo las muestras del catalizador de CNS-Ru, Figura 3.55a, y se detectaron valores entre el 1,46 y 1,56%, mientras que para el catalizador de CNS-Pt estos valores estuvieron comprendidos entre

1,85 y 2,17%. En ambos casos, con la reutilización era mayor el porcentaje de lixiviado, siendo el catalizador de Pt el que mayor porcentaje lixivaba al finalizar la reacción.

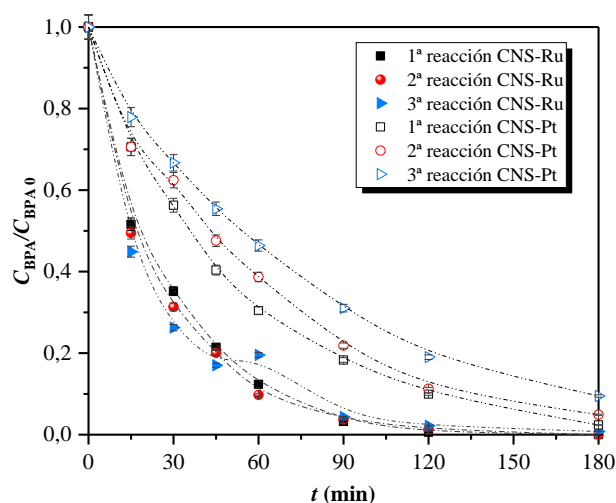


Figura 3.54. Degradación de bisfenol A en agua ultrapura con los catalizadores CNS-Ru(2%) y CNS-Pt(2%).

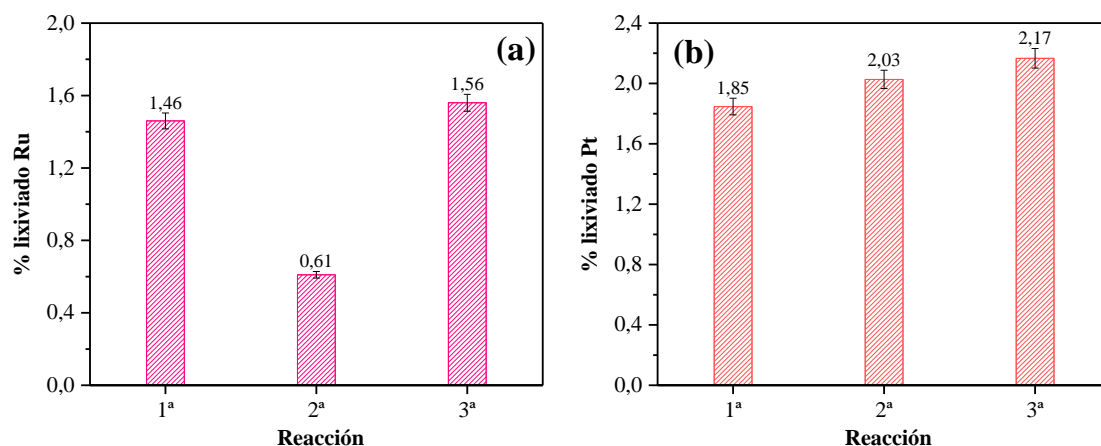


Figura 3.55. Lixiviado de Ru y Pt en las reacciones de reutilización en la degradación de bisfenol A en agua ultrapura.

En la Figura 3.56 se muestran las reacciones de reutilización para los 4 catalizadores con naproxeno en agua ultrapura. Se apreció que el catalizador de Fe competía notablemente con el de Pt, dando lugar este último a una menor degradación. De los cuatro catalizadores, el de Ni fue el que obtuvo una menor conversión de naproxeno con un valor a 180 min de tiempo de reacción del 78% para la 1ª reacción y del 66% para la 4ª reacción.

En la Tabla 3.17 se exponen los resultados de las propiedades texturales y se observa que todos los catalizadores sufrieron una pérdida aparente de superficie específica, de superficie externa y de microporos, así como una reducción también del volumen total de poros y de los microporos. Sin embargo, cabe destacar la drástica reducción de propiedades del catalizador CNS-Fe(2%), respecto a sus propiedades como catalizador

fresco. El cambio en las propiedades texturales tras 3 ciclos de reutilización podría explicar en cierta medida la reducción de la actividad catalítica del catalizador que, aunque no fue muy acusada para el caso del Ru, Pt y Ni, sí lo es para el catalizador de Fe.

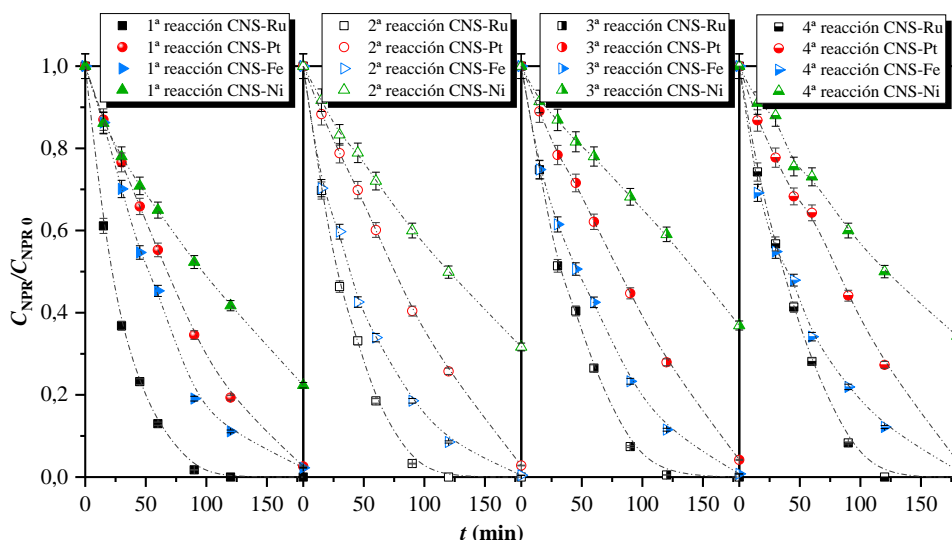


Figura 3.56. Degradación de NPR en agua ultrapura a las condiciones optimizadas con los diferentes catalizadores hasta 4 reacciones consecutivas.

Tabla 3.17. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados de antes y después de la 4ª reacción.

Catalizador	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_P ($cm^3 g^{-1}$)	V_m ($cm^3 g^{-1}$)	A_m ($m^2 g^{-1}$)	A_{ext} ($m^2 g^{-1}$)
CNS-Ru(2%) fresco	437	0,273	0,0154	335	102
CNS-Ru(2%) 4ª reacción	263	0,186	0,078	170	93
CNS-Pt(2%) fresco	330	-	0,150	248	82
CNS-Pt(2%) 4ª reacción	322	0,218	0,086	188	133
CNS-Fe(2%) fresco	586	0,361	0,199	433	153
CNS-Fe(2%) 4ª reacción	73	0,096	$7,68 \cdot 10^{-4}$	3	70
CNS-Ni(2%) fresco	406	0,260	0,135	290	116
CNS-Ni(2%) 4ª reacción	231	0,200	0,045	99	131

El análisis por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (Figura 3.57) reveló que, aunque los resultados fueron muy satisfactorios para el caso del catalizador de Fe, se produjo una pérdida de la fase activa en torno al 9%, mientras que el catalizador de Ni condujo a valores del 11,4%.

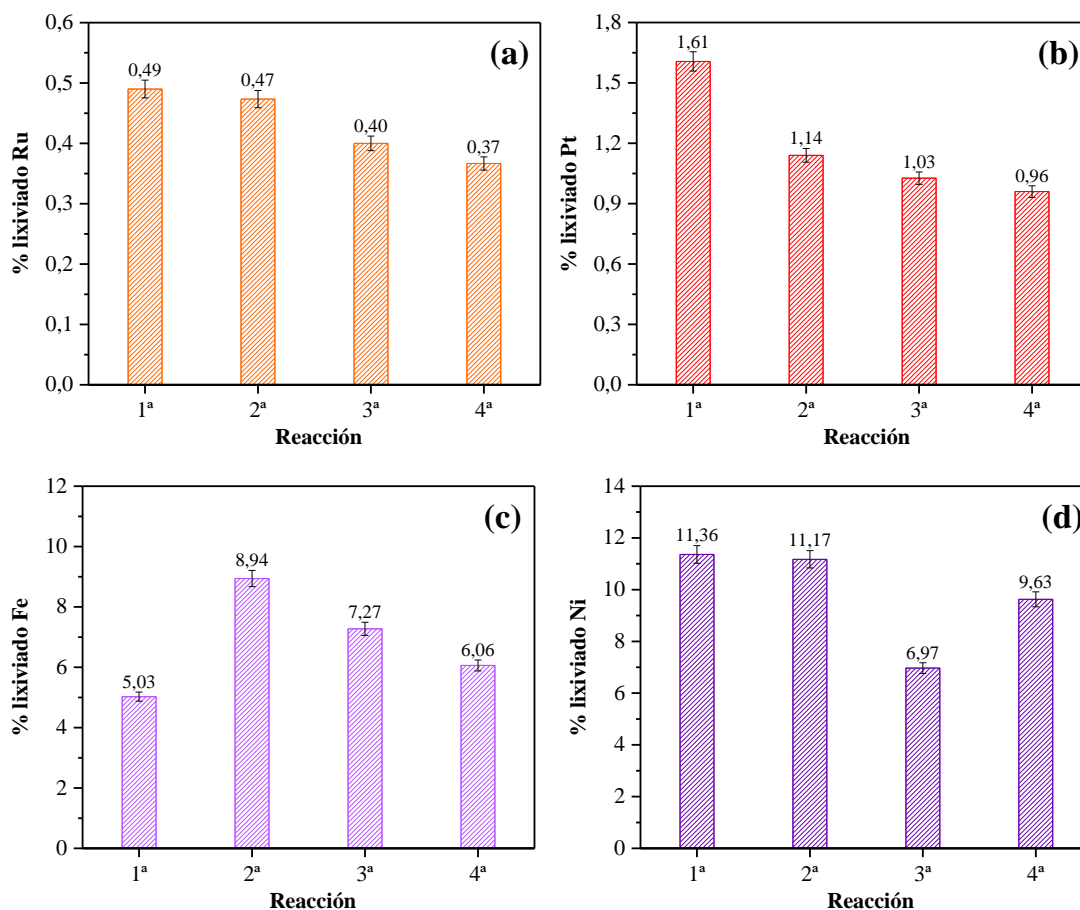


Figura 3.57. Porcentaje de metal lixiviado para las 4 reacciones consecutivas de naproxeno en agua ultrapura.

El análisis de toxicidad con la bacteria *Vibrio Fischeri* reveló información importante y acorde a las especies formadas durante las reacciones y el lixiviado de los metales del catalizador Figura 3.58. Para las reacciones de reutilización de bisfenol A en agua ultrapura con el catalizador CNS-Pt se obtuvieron toxicidades 2,66 UT para la 1ª reacción y 2,74 UT para la 2ª reacción de reúso. Esta toxicidad se registró a los 5 min de exposición para comparar con el valor que se tenía de la disolución de bisfenol A en agua ultrapura comentada previamente (3,37 UT) [1]. Por lo tanto, los valores obtenidos con el catalizador CNS-Pt son inferiores al que tenía la disolución de partida, pero mayores a los obtenidos para el catalizador CNS-Ru [1]. Las toxicidades de las disoluciones de naproxeno en agua ultrapura se determinaron a 15 min de exposición y siempre fueron superiores al valor inicial de la disolución de naproxeno en agua ultrapura, tanto para las primeras reacciones como para las de 3ª reuso y tanto para el caso del Fe como para el Ni. Por tanto, estas reacciones no mejoraron la toxicidad del medio, aunque sí la degradación de naproxeno. Estos altos valores de toxicidad por encima del inicial pueden deberse principalmente al lixiviado producido de los dos metales.

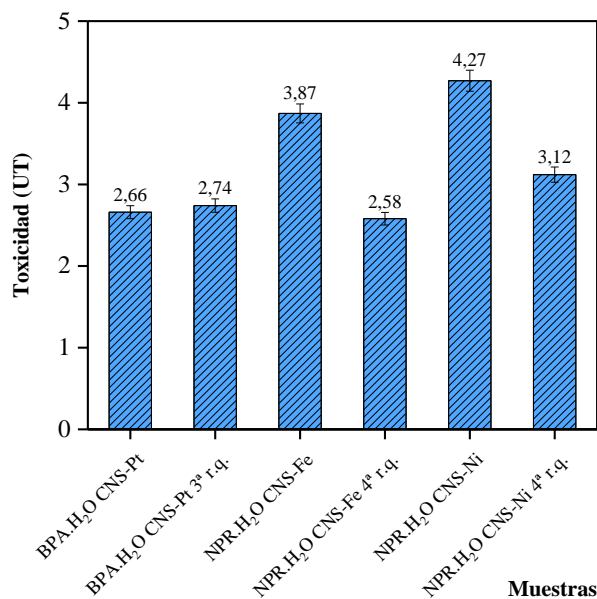


Figura 3.58. Toxidad (UT) de las reacciones de reutilización de bisfenol A en agua ultrapura con CNS-Pt(2%) y de naproxeno en agua ultrapura con CNS-Fe(2%) y CNS-Ni(2%).

3.7. DEGRADACIÓN DE BISFENOL A EN RÉGIMEN CONTINUO

La disolución de bisfenol A en agua ultrapura, junto con la matriz acuosa procedente de la EDAR farmacéutica (PhWWTP) se sometieron a reacciones de oxidación húmeda catalítica empleando como catalizador CNS-Ru(2%). Para ello se utilizó un reactor tubular de lecho fijo trifásico, en el que se determinó la actividad para las diferentes temperaturas, la velocidad espacial referida a la masa de catalizador para todos los experimentos, así como la pérdida de carga para las condiciones optimizadas.

3.7.1. OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Para ello se realizaron una serie de experimentos previos, al igual que en el régimen discontinuo, para determinar los intervalos de los parámetros de trabajo. Finalmente, se tomaron los valores que se muestran en la Tabla 3.18, en la que también se muestran los valores calculados de la variable espacio-tiempo y velocidad espacial horaria en función de la masa de catalizador, calculados a partir de las ecuaciones (1.19) y (1.20). El caudal de gas (aire) fue 200 mL min^{-1} , la presión del sistema fue 20 bar para todos los experimentos y la concentración inicial de la disolución bisfenol A en agua ultrapura de 20 mg L^{-1} . Asimismo, se realizaron las correspondientes reacciones sin catalizador a las tres temperaturas seleccionadas para comparar con los valores de la reacción catalítica, así como un experimento de degradación con el soporte carbonoso a la temperatura de operación óptima.

Tabla 3.18. Optimización de las variables en la oxidación catalítica de bisfenol A empleando CNS-Ru(2%) como catalizador en lecho fijo.

Variable	Intervalo	W (mg)	T (°C)	Q _i (mL min ⁻¹)	τ (h)	WHSV (h ⁻¹)
W (mg)	0,20 – 0,30	-	150	0,5	317 - 475	(3,16 – 2,11) 10 ⁻³
Q _i (mL min ⁻¹)	0,3 – 0,7	0,25	150	-	659 - 283	(1,52 – 3,54) 10 ⁻³
T (°C)	130 – 170	0,25	-	0,5	396	2,53 10 ⁻³

La experimentación en lecho fijo supone la recogida de un punto experimental por cada reacción realizada y no tiene sentido la valoración de la degradación del contaminante frente al tiempo para la cinética, por el tipo de reactor y el régimen de operación, ya que la variable independiente es la masa de catalizador. Esta valoración tiene solo sentido en el caso de que se esté realizando un estudio de la estabilidad. No obstante, los resultados de la optimización de las variables se presentan en la Figura 3.59 como la degradación frente al tiempo, porque para estas reacciones fue determinante conocer en qué punto la reacción alcanzaba el régimen estacionario.

En la Figura 3.59 con reacciones llevadas a cabo hasta los 900 min de tiempo de reacción se observa que la degradación alcanzó el régimen estacionario a partir de los 450 min aproximadamente.

La cantidad de catalizador necesaria se basó en la selección de la masa que permitiera una conversión superior al 90%, Figura 3.59a, dado que todavía existía un margen de aumentar esta conversión ajustando los demás parámetros a optimizar. La cantidad de catalizador que permitió esto fue 0,25 mg de CNS-Ru(2%) con una degradación del 92%.

En cuanto al caudal de alimentación de la fase líquida se apreció que era una variable que no afectaba en gran medida a la degradación de este compuesto, ya que el intervalo seleccionado era pequeño, Figura 3.59b. Se seleccionó este intervalo, porque eran los valores que se empleaban para este tipo de reactor en la bibliografía [54,61], debido a que sobrepasar el caudal por encima de 1 mL min⁻¹ no garantizaba un tiempo de residencia en el reactor suficiente, para que la conversión del bisfenol A fuera elevada. Por tanto, se seleccionó como caudal óptimo el valor intermedio del intervalo.

La temperatura de reacción exhibió una gran influencia en la degradación tanto en las reacciones no catalíticas como en las catalíticas, Figura 3.59c. Se observó una notable mejora en la degradación de bisfenol A con el catalizador respecto a la reacción sin catalizador. Así, por ejemplo, la conversión obtenida a 170 °C sin catalizador fue del 50%, mientras que a la misma temperatura empleando catalizador era del 100%. Para la elección de la temperatura óptima se calculó el parámetro de actividad, definido en la ecuación (1.18). De esta forma, la actividad para 130 °C tuvo un valor de 7,76 10⁻⁶ mol g_{cat}⁻¹ h⁻¹, para 150 °C fue 1,00 10⁻⁵ mol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ y para 170 °C era 1,11 10⁻⁵ mol g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Por tanto, la temperatura óptima seleccionada fue 170 °C. A esta temperatura se realizó un experimento

adicional, llevándose a cabo con el soporte catalítico. Con la presencia de este material la degradación alcanzada fue del 55%.

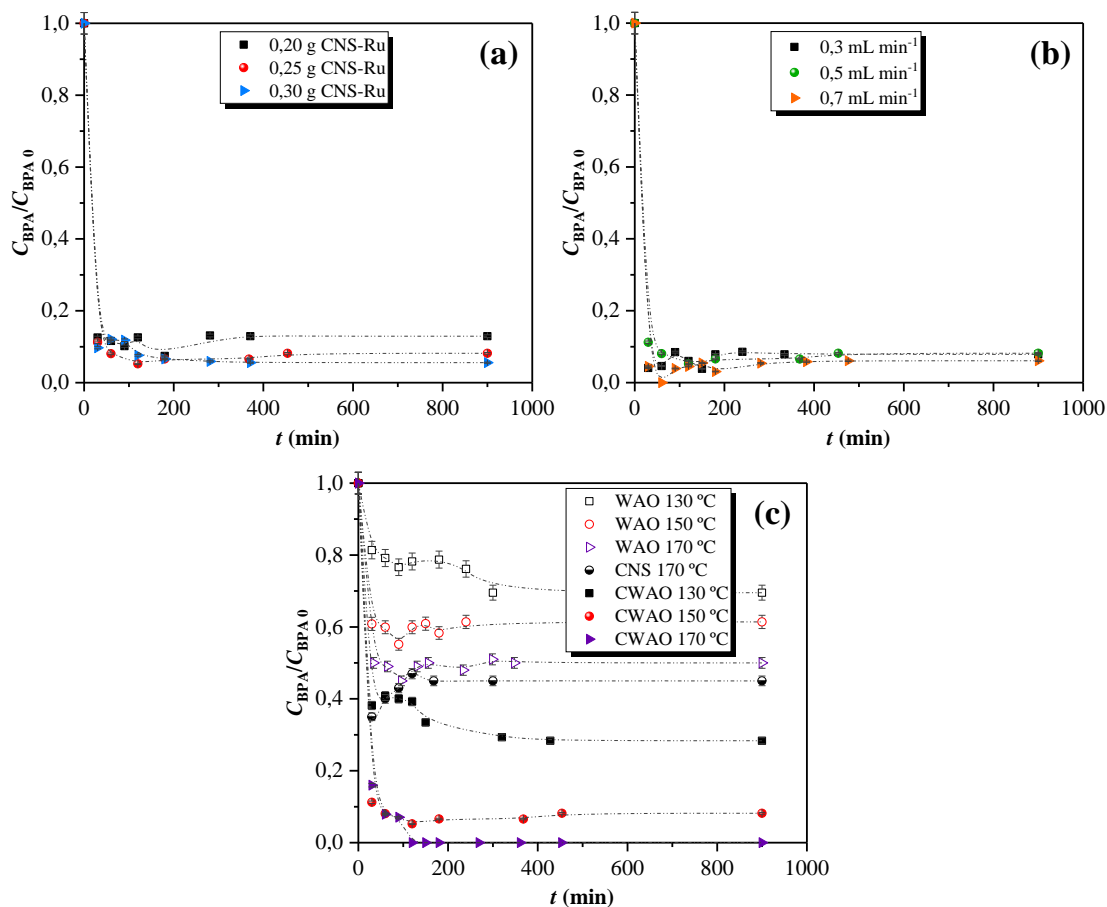


Figura 3.59. Degradación de bisfenol A (C/C_0) frente al tiempo de reacción en el lecho fijo: a) Influencia de la masa de catalizador ($T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $Q_l = 0,5\text{ mL min}^{-1}$), b) Influencia del caudal de líquido ($W = 0,25\text{ mg}$, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$), c) Influencia de la temperatura ($W = 0,25\text{ mg}$, $Q_l = 0,5\text{ mL min}^{-1}$).

Como en el caso de las reacciones en discontinuo el pH inicial de la disolución de bisfenol A oscilaba entre 6,35 y 6,67 y el pH final para las reacciones CWAO estuvo comprendido entre 4,81 y 5,20, mientras que para las reacciones WAO estuvo comprendido entre 8,67 y 9,15. Esto sugiere que los productos formados por el proceso catalítico tienen un carácter ácido, frente a los productos originados en el proceso no catalítico que tienen fundamentalmente un carácter básico. El cambio en el pH refleja claramente la reacción química producida.

3.7.2. TIPO DE RÉGIMEN DE FLUJO PARA LA OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES

Antes de abordar los siguientes experimentos se calcularon los números adimensionales de Reynolds para fase gas y líquida, Re_g y Re_l , calculado a partir de las ecuaciones (1.13) y (1.14) y con los datos de la Tabla 3.19 para las condiciones de operación de la optimización de variables, con el objetivo de conocer si todos los

experimentos se realizaron bajo el mismo tipo de régimen. Para ello, se utilizó el programa Aspen Plus V 10 para calcular las propiedades del aire y de la disolución de bisfenol A en agua ultrapura a una concentración de 20 mg L^{-1} . A partir de la Figura 1.28 con los resultados del Reynolds de ambas fases se pudo comprobar que el régimen era el trickle o flujo de goteo.

Tabla 3.19. Propiedades de la fase líquida y gas a las condiciones de operación.

Fase	$V_f \text{ (cm s}^{-1}\text{)}$	$\rho_f \text{ (kg cm}^{-3}\text{)}$	$\mu_f \text{ (kg cm}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	Re_f
Gas	5,1	$(1,56 - 1,72) \cdot 10^{-5}$	$(2,31 - 2,47) \cdot 10^{-7}$	295 - 348
Líquida	$(7,65 - 17,86) \cdot 10^{-3}$	$(8,40 - 8,86) \cdot 10^{-4}$	$(1,58 - 2,09) \cdot 10^{-6}$	2,9 - 8,7

3.7.3. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

Para estudiar la estabilidad del catalizador, se emplearon las condiciones óptimas seleccionadas previamente, $W = 0,25 \text{ mg}$, $Q_l = 0,5 \text{ mL min}^{-1}$ y $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$, Figura 3.60. En esta experimentación se observó que la conversión fue completa hasta el día 11, momento en el cual la conversión hasta un valor de 90% en el día 17. Por tanto, el catalizador presenta una actividad prácticamente constante en este estudio.

A continuación, el catalizador se sometió a un proceso de regeneración. Así, se consiguió en la 2ª reacción, tal y como muestra la Figura 3.60, recuperar su actividad catalítica a valores iniciales de la 1ª reacción. En esta segunda reacción la conversión se mantuvo constante hasta el día 8 y fue a partir de este día cuando la conversión comenzó a disminuir un poco día tras día hasta bajar a una conversión del 85% cerca del día 17.

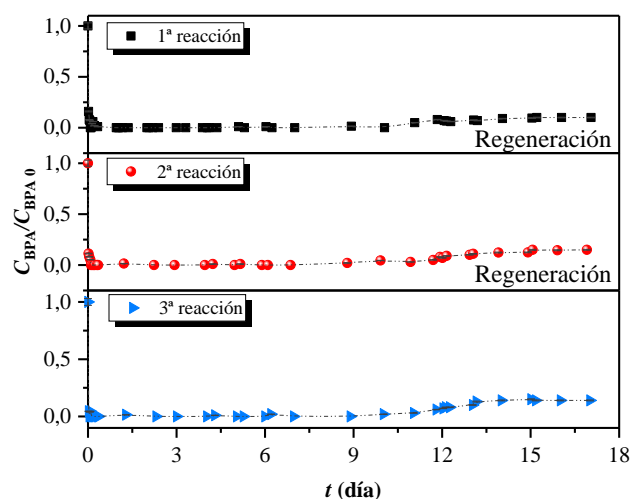


Figura 3.60. Degradación de bisfenol A en agua ultrapura después de la regeneración del catalizador CNS-Ru(2%).

Tras otra regeneración del catalizador, se realizó un tercer experimento en el que el catalizador presentó una conversión completa hasta el día 10 y a partir de ahí comenzó a bajar hasta un valor de conversión de bisfenol A de 86%.

Para analizar qué efecto tenía la regeneración del catalizador, la primera reacción se llevó a cabo dos veces: una de ellas para analizar el catalizador y la otra para continuar con las reacciones de reutilización. El catalizador se sometió a fisisorción de N₂ y se confirmó que el tratamiento de activación recuperaba parcialmente el área superficial del catalizador. Se comparó el catalizador fresco sin utilizar con el utilizado después de la primera reacción y con el catalizador después de la regeneración, Tabla 3.20.

Tabla 3.20. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados de antes y después de la 4ª reacción.

Catalizador	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_P (cm ³ g ⁻¹)	V_m (cm ³ g ⁻¹)	A_m (m ² g ⁻¹)	A_{ext} (m ² g ⁻¹)
CNS-Ru(2%) fresco	437	0,273	0,0154	335	102
CNS-Ru(2%) usado	310	0,150	0,008	213	57
CNS-Ru(2%) regenerado	429	0,270	0,0149	328	100

Por tanto, de esta regeneración se puede concluir que la actividad catalítica es recuperable si se somete a un tratamiento térmico como el llevado a cabo en este estudio.

3.7.4. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

Para proponer un modelo que ajustase bien los datos experimentales se utilizó la ecuación (1.17) a partir de las simplificaciones propuestas en la Introducción en el apartado 1.9.7 y las ecuaciones (3.3) y (3.4). Mediante la integración de la ecuación (1.17) se obtuvo la ecuación (3.15).

$$C_{BPA} = \left[C_{BPA0}^{1-a} - \frac{W}{Q} k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} (1-a) \right]^{\frac{1}{1-a}} \quad (3.15)$$

La ecuación (3.15) se introdujo en el programa Origin 2017 con el algoritmo de iteración Levenberg Marquardt, considerando tanto la masa de catalizador, el caudal volumétrico de alimentación y la temperatura como variables independientes.

El valor de los parámetros obtenidos se muestra en la Tabla 3.21. Se puede observar que el orden respecto a la concentración de BPA y, por tanto, respecto a la reacción es aproximadamente de 2. La energía de activación tuvo un valor de 114 kJ mol⁻¹. Mediante la sustitución de los parámetros de la Tabla 3.21 en la ecuación (3.15) se pudo calcular la concentración de bisfenol A frente al espacio-tiempo con los valores de la Tabla 3.18, cuya representación se muestra en la Figura 3.61. La validez de estos parámetros para la ecuación (3.15) se ve limitada a los valores de los parámetros del sistema, siendo

$C_{\text{BPA}0} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, T entre $[403,15-443,15] \text{ K}$, W entre $[0,20 - 0,30] \text{ g}$, caudal de gas de 200 mL min^{-1} y presión del sistema 20 bar .

Tabla 3.21. Propiedades de la fase líquida y gas a las condiciones de operación.

Variable	Valor
k_0 ($\text{mmol}^{1-a} \text{ L}^a \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$)	$2,42 \cdot 10^{15} \pm 8,86 \cdot 10^{12}$
E_a (kJ mol^{-1})	$113,61 \pm 8,27$
a	$2,09 \pm 0,25$
R^2	$0,896$

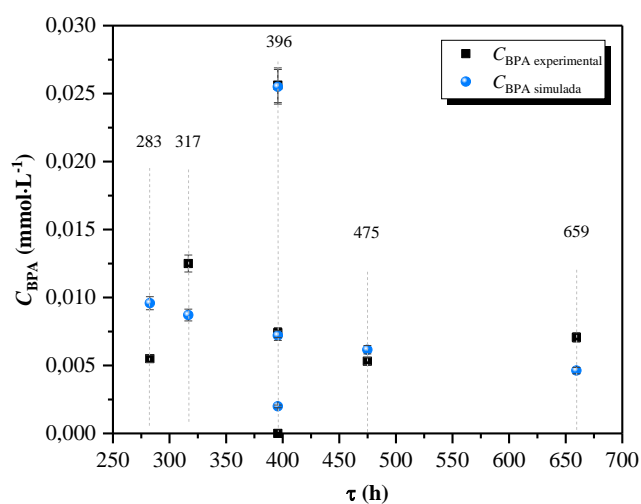


Figura 3.61. Concentración de bisfenol A experimental y calculada frente al espacio-tiempo para las reacciones CWAO a diferentes condiciones de reacción.

3.7.5. DEGRADACIÓN DE BISFENOL A EN UNA MATRIZ REAL

Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación del compuesto puro ($W = 0,25 \text{ g}$, $Q_l = 0,5 \text{ mL min}^{-1}$ y $T = 170 \text{ }^\circ\text{C}$) y tras realizar el estudio de estabilidad del catalizador, habiendo determinado la cinética de reacción, se realizó un experimento con la matriz acuosa PhWWTP, con el objetivo de analizar el comportamiento del catalizador en estas condiciones, Figura 3.62. En este caso, se observó que la conversión no disminuyó para la matriz acuosa real. Los valores iniciales de pH y finales se vieron modificados por la reacción: así mientras el valor inicial fue 8,15, el valor de pH final para la reacción no catalítica fue 8,78 y 7,08 para la reacción catalítica. Se repitió el comportamiento del pH de las reacciones de bisfenol A en agua ultrapura, dando un valor superior al inicial para la reacción no catalítica e inferior para la reacción catalítica. Por tanto, podría ser aplicable este catalizador para la degradación de bisfenol A en matrices acuosas similares a esta.

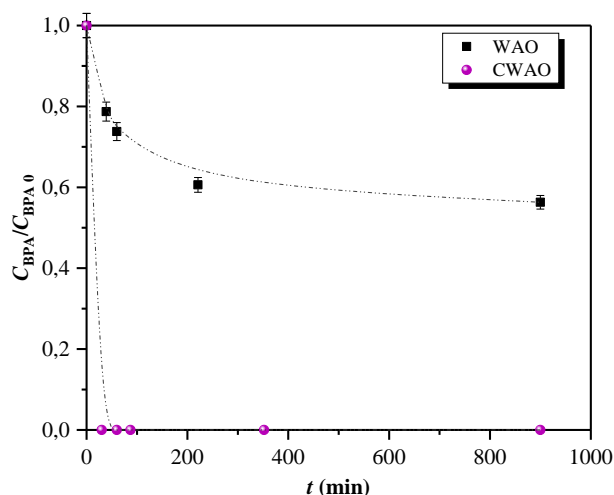


Figura 3.62. Degradación de bisfenol A en la matriz acuosa PhWWTP por WAO y CWAO a $W = 0,25$ g, $Q_l = 0,5$ mL min⁻¹ y $T = 170$ °C.

3.8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, V. I. Águeda, J. A. Delgado, G. Ovejero, y J. García, «Insights into the removal of Bisphenol A by catalytic wet air oxidation upon carbon nanospheres-based catalysts: Key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 473, pp. 726-737, 2019.
- [2] E. Serra-Pérez, C. Ferronato, A. Giroir-Fendler, S. Álvarez-Torrellas, G. Ovejero, y J. García, «Highly Efficient Ru Supported on Carbon Nanosphere Nanoparticles for Ciprofloxacin Removal: Effects of Operating Parameters, Degradation Pathways, and Kinetic Study», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, n.º 35, pp. 15515-15530, 2020.
- [3] E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, V. Ismael Águeda, M. Larriba, G. Ovejero, y J. García, «Effective removal of naproxen from aqueous solutions by CWAO process using noble metals supported on carbon nanospheres catalysts», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 259, p. 118084, 2021.
- [4] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, y E. Teller, «On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, n.º 7, pp. 1723-1732, 1940.
- [5] M. Thommes *et al.*, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)», *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, n.º 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [6] J. M. Martín Martínez, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1990.

- [7] H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, y M. Okazaki, «Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde», *Carbon N. Y.*, vol. 35, n.º 6, pp. 791-796, 1997.
- [8] S. Álvarez, R. S. Ribeiro, H. T. Gomes, J. L. Sotelo, y J. García, «Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 95, pp. 229-238, 2015.
- [9] R. Chen *et al.*, «Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation», *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 67, n.º 6, pp. 713-724, 2017.
- [10] S. Kapri, S. Maiti, y S. Bhattacharyya, «Lemon grass derived porous carbon nanospheres functionalized for controlled and targeted drug delivery», *Carbon N. Y.*, vol. 100, pp. 223-235, 2016.
- [11] R. W. Pekala, «Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde», *J. Mater. Sci.*, vol. 24, n.º 9, pp. 3221-3227, 1989.
- [12] R. M. Silverstein, F. X. Webster, y D. J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds*, 7th ed. John Wiley & Sons, INC, 2005.
- [13] G. Ovejero, J. L. Sotelo, A. Rodríguez, C. Díaz, R. Sanz, y J. García, «Platinum catalyst on multiwalled carbon nanotubes for the catalytic wet air oxidation of phenol», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n.º 20, pp. 6449-6455, 2007.
- [14] X. Wang, C. Liang, y S. Dai, «Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with high thermal stability by self-assembly of resorcinol-formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions.», *Langmuir*, vol. 24, n.º 14, pp. 7500-7505, 2008.
- [15] G. Ovejero, A. Rodríguez, A. Vallet, y J. García, «Ni/Fe-supported over hydrotalcites precursors as catalysts for clean and selective oxidation of Basic Yellow 11: Reaction intermediates determination», *Chemosphere*, vol. 90, n.º 4, pp. 1379-1386, 2013.
- [16] G. Ovejero, A. Rodríguez, A. Vallet, y J. García, «Catalytic wet air oxidation of a non-azo dye with Ni/MgAlO catalyst», *Chem. Eng. J.*, vol. 215-216, pp. 168-173, 2013.
- [17] E. P. Maris y R. J. Davis, «Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts», *J. Catal.*, vol. 249, n.º 2, pp. 328-337, 2007.
- [18] K. I. Aika, T. Kawahara, S. Murata, y T. Onishi, «Promoter effect of alkali metal oxides and alkali earth metal oxides on active carbon-supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis», *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 63, n.º 4, pp. 1221-1225, 1990.

- [19] M. Sudhakar, V. V. Kumar, G. Naresh, M. L. Kantam, S. K. Bhargava, y A. Venugopal, «Vapor phase hydrogenation of aqueous levulinic acid over hydroxyapatite supported metal (M=Pd, Pt, Ru, Cu, Ni) catalysts», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 113-120, 2016.
- [20] H. Zhang *et al.*, «Ru-Co(III)-Cu(II)/SAC catalyst for acetylene hydrochlorination», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 189, pp. 56-64, 2016.
- [21] A. H. Beck, Ed., *Physical electronics. Handbook of vacuum physics*. Pergamon Press plc, 1965.
- [22] S. Iqbal *et al.*, «Ruthenium nanoparticles supported on carbon: an active catalyst for the hydrogenation of lactic acid to 1,2-propanediol», *ACS Catal.*, vol. 5, n.º 9, pp. 5047-5059, 2015.
- [23] D. J. Morgan, «Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials», *Surf. Interface Anal.*, vol. 47, n.º 11, pp. 1072-1079, 2015.
- [24] R. Berthoud *et al.*, «Hydrogen and oxygen adsorption stoichiometries on silica supported ruthenium nanoparticles», *J. Catal.*, vol. 260, n.º 2, pp. 387-391, 2008.
- [25] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, y C. J. Powell, «NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1», *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. [En línea]. Disponible en: <https://srdata.nist.gov/xps/>. [Accedido: 31-ene-2021].
- [26] P. A. Cox, J. B. Goodenough, P. J. Tavener, D. Telles, y R. G. Egdell, «The electronic structure of $\text{Bi}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ and RuO_2 : A study by electron spectroscopy», *J. Solid State Chem.*, vol. 62, n.º 3, pp. 360-370, 1986.
- [27] K. S. Kim y N. Winograd, «X-Ray photoelectron spectroscopic studies of ruthenium-oxygen surfaces», *J. Catal.*, vol. 35, n.º 1, pp. 66-72, 1974.
- [28] E. A. Seddon y K. R. Seddon, *The chemistry of ruthenium*. Ámsterdam: Elsevier Science, 1984.
- [29] W. Wang *et al.*, «Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors», *Sci. Rep.*, vol. 4, n.º ii, pp. 9-14, 2014.
- [30] L. Hua, H. Ma, y L. Zhang, «Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ », *Chemosphere*, vol. 90, n.º 2, pp. 143-149, 2013.
- [31] S. S. Lin, D. J. Chang, C. H. Wang, y C. C. Chen, «Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO_2 catalyst - Effect of reaction conditions», *Water Res.*, vol. 37, n.º 4, pp. 793-800, 2003.

- [32] H. T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, y J. L. Faria, «Carbon supported platinum catalysts for catalytic wet air oxidation of refractory carboxylic acids», *Top. Catal.*, vol. 33, n.º 1-4, pp. 59-68, 2005.
- [33] A. Cybulski y J. Trawczyński, «Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, n.º 1, pp. 1-13, 2004.
- [34] M. E. Mutseyekwa, Ş. Doğan, y S. Pirgalioglu, «Ozonation for the removal of bisphenol A», *Water Sci. Technol.*, vol. 76, n.º 10, pp. 2764-2775, ago. 2017.
- [35] B. Erjavec, T. Tišler, R. Kaplan, y A. Pintar, «Titanate nanotubes as a novel catalyst for removal of toxicity and estrogenicity of bisphenol a in the cwao process», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n.º 35, pp. 12559-12566, 2013.
- [36] B. Gözmen, M. A. Oturan, N. Oturan, y O. Erbatur, «Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n.º 16, pp. 3716-3723, ago. 2003.
- [37] M. Deborde, S. Rabouan, P. Mazellier, J.-P. Duguet, y B. Legube, «Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution», *Water Res.*, vol. 42, n.º 16, pp. 4299-4308, 2008.
- [38] Comisión Europea, «Decisión de Ejecución (UE) 2015/495 de la Comisión, de 20 de marzo de 2015, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 2», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 78, 24 de marzo, pp. 40-42, 2015.
- [39] Comisión Europea, «Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión, de 5 de junio de 2018, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas, de conformidad con la Directiva 20», *D. Of. la Unión Eur. Ser. L*, n.º 141, 7 de junio, pp. 9-12, 2018.
- [40] National Center for Biotechnology Information, «PubChem Compound Summary for CID 5757, Estradiol», 2021. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Estradiol>. [Accedido: 03-feb-2021].
- [41] National Center for Biotechnology Information, «PubChem Compound Summary for CID 5870, Estrone», 2021. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Estrone>. [Accedido: 03-feb-2021].
- [42] National Center for Biotechnology Information, «PubChem Compound Summary for CID 2764, Ciprofloxacina», 2020. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2764>. [Accedido: 26-dic-2020].

- [43] A. Santos, E. Barroso, y F. García-Ochoa, «Overall rate of aqueous-phase catalytic oxidation of phenol: pH and catalyst loading influences», *Catal. Today*, vol. 48, n.º 1-4, pp. 109-117, 1999.
- [44] M. Besson *et al.*, «Supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters and sewage sludges», *Environ. Technol.*, vol. 31, n.º 13, pp. 1441-1447, 2010.
- [45] J. Levec y A. Pintar, «Catalytic wet-air oxidation processes: A review», *Catal. Today*, vol. 124, n.º 3-4, pp. 172-184, 2007.
- [46] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Third Edit. John Wiley & Sons, 1999.
- [47] H. T. Gomes, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, P. Serp, y P. Kalck, «Carbon-supported iridium catalysts in the catalytic wet air oxidation of carboxylic acids: Kinetics and mechanistic interpretation», *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 182-183, pp. 47-60, 2002.
- [48] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*. New York, 2004.
- [49] Y. Ji, C. Ferronato, A. Salvador, X. Yang, y J. M. Chovelon, «Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics», *Sci. Total Environ.*, vol. 472, pp. 800-808, 2014.
- [50] E. V Rokhina, E. A. Golovina, H. van As, y J. Virkutyte, «ESR ST study of hydroxyl radical generation in wet peroxide system catalyzed by heterogeneous ruthenium», *Chemosphere*, vol. 77, n.º 1, pp. 148-150, 2009.
- [51] J. Wang, W. Fu, X. He, S. Yang, y W. Zhu, «Catalytic wet air oxidation of phenol with functionalized carbon materials as catalysts: Reaction mechanism and pathway», *J. Environ. Sci.*, vol. 26, n.º 8, pp. 1741-1749, 2014.
- [52] Z. Zhang, Y. Gao, y Q. Wang, «Fabrication, activity and mechanism studies of transition metal molybdate/molybdenum trioxide hybrids as novel CWAO catalysts», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 191, pp. 354-363, 2018.
- [53] M. Martín-Hernández, J. Carrera, M. E. Suárez-Ojeda, M. Besson, y C. Descorme, «Catalytic wet air oxidation of a high strength p-nitrophenol wastewater over Ru and Pt catalysts: Influence of the reaction conditions on biodegradability enhancement», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 123-124, pp. 141-150, 2012.
- [54] A. Vallet, G. Ovejero, A. Rodríguez, J. A. Peres, y J. García, «Ni/MgAlO regeneration for catalytic wet air oxidation of an azo-dye in trickle-bed reaction», *J. Hazard. Mater.*, vol. 244-245, pp. 46-53, 2013.
- [55] N. Jallouli, K. Elghniji, O. Hentati, A. R. Ribeiro, A. M. T. Silva, y M. Ksibi, «UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics,

- products identification and toxicity assessment», *J. Hazard. Mater.*, vol. 304, pp. 329-336, 2016.
- [56] Y. Zhang *et al.*, «Manipulating catalytic activity and durability of Pt-modified Cu-Fe-La/ γ -Al₂O₃ ternary catalyst for catalytic wet air oxidation: Effect of calcination temperature», *RSC Adv.*, vol. 8, n.º 1, pp. 547-556, 2018.
- [57] L. Fallati *et al.*, «Use of legal and illegal substances in Malé (Republic of Maldives) assessed by wastewater analysis», *Sci. Total Environ.*, vol. 698, p. 134207, 2020.
- [58] S. Álvarez-Torrellas, J. A. Peres, V. Gil-Álvarez, G. Ovejero, y J. García, «Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials», *Chem. Eng. J.*, vol. 320, pp. 319-329, 2017.
- [59] X. Tan *et al.*, «A novel isophorone wastewater treatment technology-wet electrocatalytic oxidation and its degradation mechanism study», *J. Hazard. Mater.*, vol. 389, p. 122035, 2020.
- [60] J. Filip, T. Cajthaml, P. Najmanová, M. Černík, y R. Zbořil, Eds., *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*. Springer US, 2020.
- [61] G. Ovejero, J. L. Sotelo, J. García, y A. Rodríguez, «Catalytic removal of phenol from aqueous solutions in a trickle-bed reactor», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 80, n.º 4, pp. 406-412, 2005.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

CAPÍTULO IV

Conclusiones

Síntesis y caracterización de nanoesferas de carbono

- Las propiedades texturales de las nanoesferas de carbono (CNS) dependieron tanto de la síntesis como del tratamiento térmico de pirólisis, siendo este último el que le confirió en mayor medida la porosidad.
- La química superficial de las nanoesferas de carbono no depende de la razón R/F de síntesis empleada, ya que se observaron bandas similares.
- La estabilidad térmica del material sin pirolizar presenta un comportamiento similar hasta temperaturas iguales a 600 °C, temperatura a partir de la cual se observó diferente comportamiento entre las muestras en función de la razón R/F.
- Las nanoesferas de carbono pirolizadas (CNS) eran más estables que las nanoesferas sin pirolizar (PNS) y no se observaron diferencias tan notables en las curvas según la razón R/F a 1000 °C como las del caso del material sin pirolizar, exceptuando el comportamiento de la razón R/F = 0,60.
- El contenido en carbono fue independiente de la razón R/F, pero no del tratamiento térmico al que se sometieron las muestras, apreciándose que, a mayor temperatura de pirólisis, el contenido en carbono era mayor y menor el contenido en hidrógeno.

- Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido se confirmó que las nanoesferas de carbono pirolizadas tenían forma esférica.
- Las muestras eran altamente electrostáticas y el tamaño de las partículas, así como la amplitud del intervalo del tamaño no se correlacionaban con la razón R/F.
- La fase cristalina de carbono que tenía el material sin pirolizar se perdió al ser pirolizado.

Síntesis y caracterización de los catalizadores

- De los catalizadores sintetizados con diferentes fases activas, el catalizador que presentó una mayor superficie específica BET fue el catalizador CNS-Fe(2%) con un valor de $586 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, siendo también el que mayor volumen específico de microporos, área específica de microporos y área específica externa poseía, mientras que el catalizador que obtuvo un menor valor de superficie específica fue el catalizador MWCNT-Ru(2%) con $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- En los catalizadores con diferente porcentaje metálico de Ru se observó que el valor de la superficie específica disminuía conforme aumentaba el contenido metálico en el catalizador.
- Mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se confirmó que los grupos superficiales del catalizador no dependen del metal empleado como fase activa.
- Todos los catalizadores presentaron un punto isoeléctrico de carácter ácido.
- La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en el catalizador CNS-Ru(2%) permitió determinar que existen 3 estados de oxidación del elemento del Ru sobre el Ru 3d en el pico del C 1s, cuyas contribuciones al área total del pico fueron: 8,3% para Ru(0), 46,5% para Ru(IV) y 45,2% para Ru(I).
- Mediante análisis elemental se observó que el contenido en carbono estaba comprendido entre 63 y 69,5% para los diferentes catalizadores sintetizados.

Degradación de bisfenol A en agua ultrapura en un reactor discontinuo

- Las condiciones óptimas de degradación de bisfenol A en agua ultrapura para la degradación a 90 min de tiempo de reacción con el catalizador CNS-Ru(2%) fueron: $T = 130^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 2,0 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = \text{natural}$.
- La energía de activación tuvo un valor de $37,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la reacción no catalítica y $24,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la reacción catalítica.
- El catalizador CNS-Ru(2%) fue estable para 3 reacciones consecutivas.

- Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X del catalizador CNS-Ru(2%) se observó que los óxidos aumentaron notablemente respecto a su valor en el catalizador fresco.
- El mecanismo de degradación propuesto para el bisfenol A permite concluir que se produce un ataque del grupo electrófilo •OH en el anillo aromático del compuesto, siendo este el desencadenante de la degradación.

Degradación de ciprofloxacina en agua ultrapura en un reactor discontinuo

- Las condiciones óptimas de degradación de ciprofloxacina en 90 min de tiempo de reacción con el catalizador CNS-Ru(2%) fueron: $T = 140^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = \text{natural}$, de acuerdo a factores como el lixiviado.
- Los experimentos realizados con diferente porcentaje metálico de Ru permitieron comprobar que un aumento de este porcentaje conducía a disminuir el tiempo de degradación de la ciprofloxacina de 98% en 120 min para CNS-Ru(1%) a 30 min para CNS-Ru(10%) para la misma conversión.
- En las reacciones de reutilización del catalizador se observó que éste no solo mantuvo su capacidad de degradación similar al catalizador fresco, si no que con los ciclos se aumentó, hecho que se debió a la presencia de Ni y Zr en el efluente debido al desgaste del reactor.
- El ajuste de los datos experimentales a los dos modelos potenciales cinéticos permitió obtener órdenes de reacción respecto a la concentración de la ciprofloxacina de 1,1 y una energía de activación comprendida entre 39,6 y 44,6 kJ mol^{-1} para las reacciones catalíticas.
- Mediante resonancia de espín electrónico se confirmó que la reacción catalítica transcurría en presencia de radicales hidroxilo.
- La cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas permitió detectar 12 productos principales de degradación de la ciprofloxacina y se propusieron 7 vías de degradación.

Degradación de naproxeno en agua ultrapura en un reactor discontinuo

- Las condiciones óptimas de degradación de naproxeno en agua ultrapura para alcanzar una degradación en 90 min de tiempo de reacción con el catalizador CNS-Ru(2%) fueron: $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$ y $\text{pH}_0 = \text{natural}$, de acuerdo a factores como el lixiviado.

- La velocidad de agitación confirmó que a partir de 700 rpm, esta no es un factor limitante para la transferencia de materia externa.
- El aumento en el porcentaje metálico de Ru no mejoró sustancialmente la degradación del contaminante por encima del 2% de Ru.
- En las 4 reacciones consecutivas de naproxeno, la degradación fue ligeramente menor desde la primera hasta la tercera reutilización, ya que la completa degradación de naproxeno no pudo alcanzarse hasta un tiempo de reacción de 120 minutos.
- El ajuste de los datos experimentales a los dos modelos potenciales cinéticos permitió obtener un orden de reacción respecto a la concentración del naproxeno de 0,7 y una energía de activación comprendida entre 39,3 y 36,8 kJ mol⁻¹ para las reacciones catalíticas.
- Se propusieron 7 vías de degradación de naproxeno y 13 productos de degradación, obteniéndose compuestos de mayor peso molecular al aumentar la temperatura de trabajo. La degradación de naproxeno con el catalizador CNS-Pt(2%) fue menos efectivo que con el catalizador CNS-Ru(2%), alcanzando una degradación del 96% de naproxeno a los 180 min de tiempo de reacción.
- La degradación de naproxeno en la matriz acuosa de origen hospitalario fue del 82 y 61% en 180 minutos de tiempo de reacción para los catalizadores CNS-Ru(2%) y CNS-Pt(2%), respectivamente.

Degradación de los compuestos en aguas residuales reales con diferentes catalizadores

- Comparando la degradación de los tres contaminantes emergentes con el catalizador CNS-Ru(2%), la ciprofloxacina fue el contaminante degradado con mayor rapidez a un tiempo de reacción de 90 min.
- Comparando la degradación de los tres contaminantes emergentes con los catalizadores de Ru, Pt, Fe y Ni, tan solo el catalizador de CNS-Pt(2%) consiguió degradar los 3 compuestos a 180 minutos de tiempo de reacción. Los catalizadores CNS-Fe(2%) y CNS-Ni(2%) no fueron capaces de degradar los contaminantes emergentes completamente tras 3 horas de tiempo de reacción.
- El orden de degradación según la matriz acuosa empleada fue el mismo para los 3 compuestos con el catalizador CNS-Ru(2%): agua ultrapura > agua superficial > matriz acuosa de origen hospitalario > matriz acuosa pretratada en EDAR de la industria farmacéutica.
- En la degradación de los 3 contaminantes emergentes con el catalizador CNS-Ru(2%) para las diferentes matrices acuosas reales la mayor degradación de carbono total fue para el bisfenol A en la matriz acuosa de origen hospitalario

(74,7%), mientras que la menor degradación fue con la ciprofloxacina en la matriz acuosa farmacéutica (5,8%).

- La eliminación de los tres contaminantes emergentes en la matriz acuosa de origen hospitalario con el catalizador CNS-Pt(2%) siguió siguiente orden de degradación: ciprofloxacina > bisfenol A > naproxeno y la eliminación de carbono total siguió el orden: bisfenol A > ciprofloxacina > naproxeno.
- La eliminación de naproxeno en las 3 matrices acuosas reales con diferentes catalizadores, permitió determinar que la mayor degradación se realizó mediante el Ru en la matriz acuosa HospWW. Para la matriz acuosa PhWWTP, la degradación más rápida fue la llevada a cabo con el catalizador de Pt y para la matriz acuosa del agua superficial el que obtuvo mejores resultados fue el Ru. La mayor eliminación de carbono total se obtuvo para naproxeno en la matriz de origen hospitalario con CSN-Ru (31,1%) y la menor con CNS-Ni (3,9%).
- la reutilización del catalizador CNS-Pt(2%) para eliminar bisfenol A en agua ultrapura alcanzó un valor de conversión del 98% a los 180 minutos de tiempo de reacción, para la primera reacción, mientras que para la 3ª reacción este valor descendió hasta 91%. Además, también condujo a un mayor lixiviado del metal (valores entre 1,95 y 2,17%).
- El orden de degradación en las reacciones de reutilización del catalizador para la degradación de naproxeno en agua ultrapura siguieron el siguiente orden: CNS-Ru > CNS-Fe > CNS-Pt > CNS-Ni.

Degradación de bisfenol A en régimen continuo

- Las condiciones óptimas de degradación de bisfenol A en agua ultrapura y régimen continuo con el catalizador CNS-Ru(2%) fueron: $W = 0,25$ g, $Q_l = 0,5$ mL min⁻¹ y $T = 170$ °C y el régimen estacionario se alcanzó a los 450 min de iniciar la reacción de oxidación húmeda catalítica.
- El tipo de régimen de flujo para la reacción de oxidación húmeda catalítica fue de goteo.
- En el estudio de estabilidad se observó que el catalizador era estable en 3 ciclos de reacción de 17 días, llegando a valores de conversión del 86% para el segundo reuso del catalizador CNS-Ru.
- Mediante el estudio cinético se obtuvo la energía de activación con un valor de 113,6 kJ mol⁻¹ y un orden de reacción de 2 para la concentración de bisfenol A.
- Aplicando las condiciones óptimas de reacción al bisfenol A en la matriz real acuosa de origen hospitalario, la degradación del contaminante emergente fue completa al alcanzarse el régimen estacionario.

CONCLUSIONS

Synthesis and characterization of carbon nanospheres

- The textural properties of the carbon nanospheres (CNS) depended both on the synthesis and the pyrolysis heat treatment, the latter being the one that gave the most porosity.
- The surface chemistry of the carbon nanospheres does not depend on the R/F ratio of synthesis used, since similar bands were observed.
- The thermal stability of the unpyrolyzed material shows a similar behavior up to temperatures equal to 600 °C, from which temperature different behavior was observed between the samples depending on the R/F ratio.
- Carbon nanospheres (CNS) were more stable than non-pyrolyzed nanospheres (PNS) and no significant differences were observed in the curves according to the R/F ratio at 1000 °C as in the case of the non-pyrolyzed material, except the ratio $R/F = 0.60$.
- The carbon content was independent of the R/F ratio, but not of the heat treatment to which the samples were subjected, showing that, at a higher pyrolysis temperature, the carbon content was higher and the hydrogen content was lower.
- It was confirmed that the pyrolyzed carbon nanospheres were spherical in shape by scanning electron microscopy analysis.
- The samples were highly electrostatic and the size of the particles as well as the width of the size range did not correlate with the R/F ratio.
- The crystalline carbon phase that the unpyrolyzed material had was lost when it was pyrolyzed.

Synthesis and characterization of catalysts

- Different behaviour was observed in the synthesized catalysts with different active phases. The catalyst that presented the highest specific BET surface area was the catalyst CNS-Fe(2%) with a value of $586 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, also being the one with the highest specific volume of micropores, specific area of micropores and specific external area, while the catalyst that obtained the lowest value of specific surface was the MWCNT-Ru(2%) catalyst with $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

- It was observed that the value of the specific surface decreased as the metallic content in the catalyst increased in the catalysts with different metallic percentage of Ru
- The surface groups of the catalyst do not depend on the used metal as the active phase, that was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy.
- All the catalysts had an acid isoelectric point.
- The X-ray photoelectron spectroscopy technique on the CNS-Ru catalyst (2%) allowed determining that there are 3 oxidation states of the Ru element over the Ru 3d in the C 1s peak, whose contributions to the total area of the peak were: 8.3% for Ru(0), 46.5% for Ru(IV) and 45.2% for Ru(I).
- The carbon content was between 63 and 69.5% for the different synthesized catalysts, which was measured by elemental analysis.

Bisphenol A degradation in ultrapure water in a batch reactor

- The optimal conditions for degradation of bisphenol A in ultrapure water for the degradation at 90 min of reaction time with the CNS-Ru(2%) catalyst were: $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 2,0 \text{ g L}^{-1}$ and $\text{pH}_0 = \text{natural}$.
- The activation energy had a value of $37,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the non-catalytic reaction and $24,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the catalytic reaction.
- The CNS-Ru(2%) catalyst was stable for 3 consecutive reactions.
- It was observed that the oxides increased remarkably respect to their value in the fresh catalyst, that was measured by X-ray photoelectron spectroscopy of the catalyst CNS-Ru(2%).
- The degradation mechanism proposed for bisphenol A allows to conclude that an attack of the electrophilic group $\bullet\text{OH}$ occurs on the aromatic ring of the compound, this being the trigger for the degradation.

Ciprofloxacin degradation in ultrapure water in a batch reactor

- The optimal conditions for the degradation of ciprofloxacin in 90 min of reaction time with the CNS-Ru(2%) catalyst were: $T = 140^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPR}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0,67 \text{ g L}^{-1}$ and $\text{pH}_0 = \text{natural}$, according to factors such as leaching of Ru.
- The experiments carried out with different metallic percentage of Ru allowed to verify that an increase of this percentage led to a decrease in the degradation time of ciprofloxacin from 98% in 120 min for CNS-Ru(1%) to 30 min for CNS-Ru (10%) for the same conversion.

- In the catalyst reuse reactions, it was observed that it not only maintained its degradation capacity similar to that of fresh catalyst, but also increased with cycles. This fact was due to the presence of Ni and Zr in the effluent because of the reactor wear.
- The adjustment of the experimental data to the two kinetic potential models allowed obtaining the reaction orders respect to the ciprofloxacin concentration of 1.1 and an activation energy between 39.6 and 44,6 kJ mol⁻¹ for catalytic reactions.
- Electron spin resonance confirmed that the catalytic reaction took place in the presence of hydroxyl radicals.
- Liquid chromatography coupled to mass spectrometry detected 12 main degradation products of ciprofloxacin and 7 degradation pathways were proposed.

Naproxen degradation in ultrapure water in a batch reactor

- The optimal conditions for degradation of naproxen in ultrapure water to achieve a degradation in 90 min of reaction time with the CNS-Ru(2%) catalyst were: $T = 130^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{NPR}]_0 = 20$ mg L⁻¹, $[\text{CNS-Ru}] = 0,75$ g L⁻¹ and $\text{pH}_0 = \text{natural}$, according to factors such as leaching of Ru.
- There is not a limiting factor by external mass transfer if the stirring speed is higher or equal than 700 rpm.
- The increase in the metallic percentage of Ru did not substantially improve the degradation of the pollutant above 2% of Ru.
- In the 4 consecutive reactions of naproxen, the degradation was slightly less from the first to the third reuse, since the complete degradation of naproxen could not be achieved until a reaction time of 120 minutes.
- The adjustment of the experimental data to the two kinetic potential models allowed obtaining a reaction order respect to the naproxen concentration of 0.7 and an activation energy between 39.3 and 36,8 kJ mol⁻¹ in the catalytic reactions.
- Seven naproxen degradation pathways and 13 degradation products were proposed, obtaining compounds with higher molecular weight when increasing the working temperature. The degradation of naproxen with the CNS-Pt(2%) catalyst was less effective than with the CNS-Ru(2%) catalyst, reaching a degradation of 96% of naproxen at 180 min of reaction time.
- The degradation of naproxen in the aqueous matrix of hospital was 82 and 61% in 180 minutes of reaction time for the CNS-Ru(2%) and CNS-Pt(2%) catalysts, respectively.

Degradation of compounds in real wastewater with different catalysts

- Ciprofloxacin was the most rapidly degraded pollutant at a reaction time of 90 min in the degradation of the three emerging pollutants with the CNS-Ru(2%) catalyst.
- Only the CNS-Pt(2%) catalyst managed to degrade the 3 compounds solved in ultrapure water at 180 minutes of reaction time. The CNS-Fe (2%) and CNS-Ni (2%) catalysts were not able to fully degrade emerging contaminants after 3 hours of reaction time.
- The order of degradation according to the aqueous matrix used was the same for the 3 compounds with the CNS-Ru(2%) catalyst: ultrapure water > surface water > aqueous matrix of hospital wastewater > aqueous matrix pretreated in WWTP of the pharmaceutical industry.
- The highest total carbon degradation was for bisphenol A in the aqueous matrix of hospital origin (74.7%), while the lowest degradation was with ciprofloxacin in the aqueous pharmaceutical matrix (5.8%) in the degradation of the 3 emerging pollutants with the CNS-Ru(2%) catalyst for the different real aqueous matrices.
- The removal of the three emerging pollutants followed the order of degradation in the aqueous matrix of hospital origin with the CNS-Pt(2%) catalyst: ciprofloxacin > bisphenol A > naproxen and the total carbon elimination followed the order: bisphenol A > ciprofloxacin > naproxen.
- The elimination of naproxen in the 3 real aqueous matrices with different catalysts allowed to determine that the highest degradation was carried out by means of Ru in the HospWW aqueous matrix. The fastest degradation was carried out with the Pt catalyst for the aqueous matrix PhWWTP and the catalyst which obtained the best results was Ru for the aqueous matrix of surface water. The highest total carbon removal was obtained for naproxen in the matrix of hospital origin with CNS-Ru (31.1%) and the lowest with CNS-Ni (3.9%).
- the reuse of the CNS-Pt catalyst (2%) reached a conversion value of 98% at 180 minutes of reaction time in the first reaction for the removal of bisphenol A in ultrapure water, while this value decreased up to 91% for the third reaction. In addition, it also led to higher metal leaching than those ones produced by Ru catalyst (values between 1.95 and 2.17%).
- The order of degradation followed the order in the reuse reactions of the catalyst for the degradation of naproxen in ultrapure water: CNS-Ru > CNS-Fe > CNS-Pt > CNS-Ni.

Bisphenol A degradation of in continuous regime

- The optimal conditions for the degradation of bisphenol A in ultrapure water and continuous regime with the CNS-Ru(2%) catalyst were: $W = 0,25$ mg, $Q_l = 0,5$ mL min⁻¹ and $T = 170$ °C and the steady state was reached 450 min after starting the catalytic wet oxidation reaction.
- The type of flow regime for the catalytic wet oxidation reaction was trickle.
- It was observed in the stability study that the catalyst was stable in 3 reaction cycles of 17 days, reaching conversion values of 86% for the second reuse of the CNS-Ru catalyst.
- The activation energy was obtained with a value of 113,6 kJ mol⁻¹ and a reaction order of 2 for the concentration of bisphenol A.
- By applying the optimal reaction conditions to bisphenol A in the real aqueous matrix of hospital origin, the degradation of the emerging pollutant was complete when the steady state was reached.



CAPÍTULO 5

TRABAJO A FUTURO

CAPÍTULO V

Trabajo a futuro

A partir de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, se proponen las siguientes recomendaciones para complementar la investigación:

- Realizar la síntesis de nanoesferas de carbono a partir de otros métodos de síntesis y comparar su validez con los obtenidos en esta Tesis Doctoral.
- Modificar texturalmente el material de carbono mediante la funcionalización con otros ácidos y la introducción de la fase activa mediante otros métodos de síntesis.
- Determinar la dispersión metálica en todos los catalizadores y analizar el resto de catalizadores por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
- Realizar un diseño de experimentos para llevar a cabo experimentos en lecho fijo para los contaminantes emergentes estudiados.



CAPÍTULO 6

PUBLICACIONES

CAPÍTULO VI

Publicaciones

PUBLICACIÓN I:

E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, V. I. Águeda, J. A. Delgado, G. Ovejero, y J. García, «Insights into the removal of Bisphenol A by catalytic wet air oxidation upon carbon nanospheres-based catalysts: Key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 473, pp. 726-737, 2019.

PUBLICACIÓN II:

E. Serra-Pérez, C. Ferronato, A. Giroir-Fendler, S. Álvarez-Torrellas, G. Ovejero, y J. García, «Highly Efficient Ru Supported on Carbon Nanosphere Nanoparticles for Ciprofloxacin Removal: Effects of Operating Parameters, Degradation Pathways, and Kinetic Study», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, n.º 35, pp. 15515-15530, 2020.

PUBLICACIÓN III:

E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, V. Ismael Águeda, M. Larriba, G. Ovejero, y J. García, «Effective removal of naproxen from aqueous solutions by CWAO process using noble metals supported on carbon nanospheres catalysts», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 259, p. 118084, 2021.

PUBLICACIÓN I

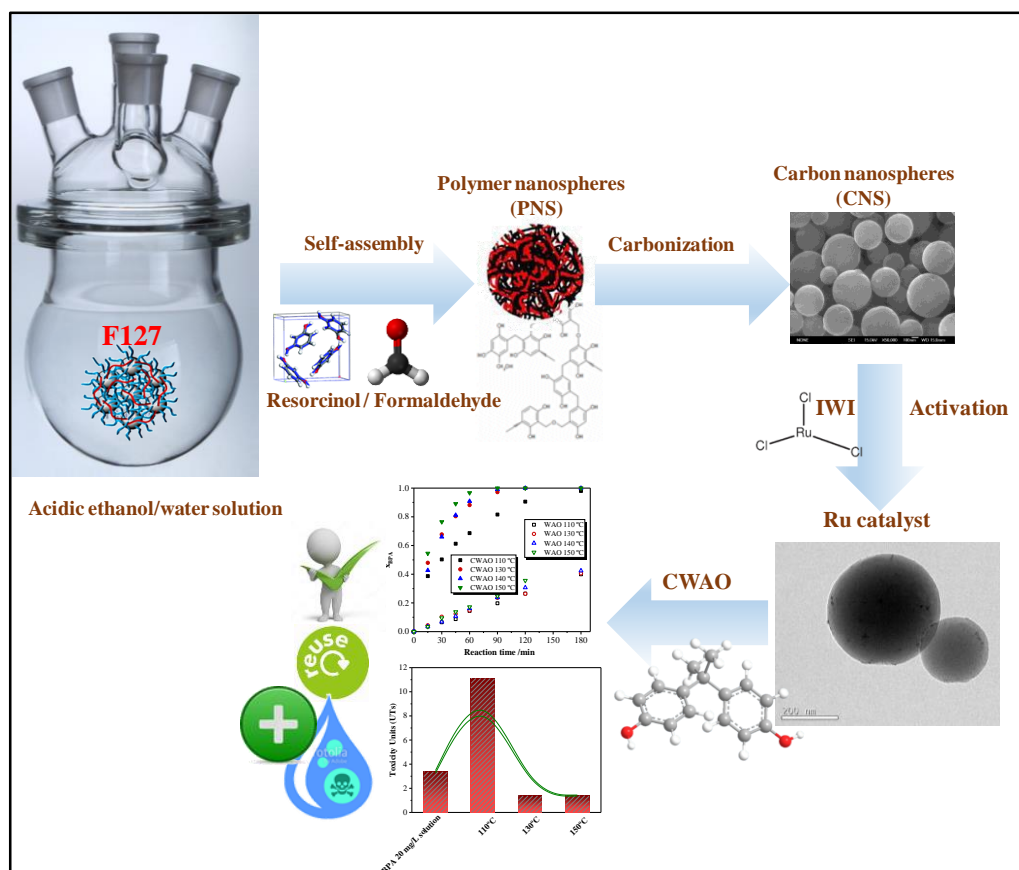
APPLIED SURFACE SCIENCE

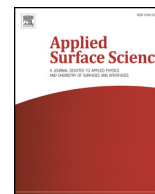
Insights into the removal of Bisphenol A by catalytic wet air oxidation upon carbon nanospheres-based catalysts: Key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway

E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, V. I. Águeda, J. A. Delgado, G. Ovejero, y J. García

Appl. Surf. Sci., vol. 473, pp. 726-737, 2019

Factor de impacto (2019): 6,182





Full Length Article

Insights into the removal of Bisphenol A by catalytic wet air oxidation upon carbon nanospheres-based catalysts: Key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway

Estrella Serra-Pérez, Silvia Álvarez-Torrellas, V. Ismael Águeda, José Antonio Delgado, Gabriel Ovejero, Juan García*

Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Bisphenol A
Carbon nanospheres
Catalytic wet air oxidation
Ruthenium

ABSTRACT

In this study, we evaluate the feasibility of a ruthenium catalyst (CNS-Ru) supported on optimized carbon nanospheres (CNS) for the efficient removal by catalytic wet air oxidation of Bisphenol A (BPA), a micro-pollutant exhibiting highly estrogenic properties. The catalyst was fully characterized by several techniques, e.g., N₂ adsorption-desorption isotherms, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transformed infrared spectrometry (FT-IR) and scanning and transmission electronic microscopy (SEM/TEM). The effect of operational conditions such as temperature (110–150 °C), total pressure (20–50 bar), catalyst dose (0.5–3.0 g·L⁻¹), BPA concentration (5–30 mg·L⁻¹) and initial pH (3–8) on the BPA degradation by CWAO was evaluated. The synthesized catalyst showed an outstanding catalytic activity over the micro-pollutant degradation, obtaining the complete removal of BPA in only 90 min for a compound concentration of 20 mg·L⁻¹, using 2.0 g·L⁻¹ of catalyst, at mild reaction conditions (130 °C, 20 bar). No ruthenium leaching into the reaction medium was observed during the experiments (measured by XRF technique). The stability of the catalyst was confirmed upon two sequential tests, observing that the removal rate and the activity were not affected. Thus, the toxicity of BPA solution could be remarkably reduced after the treatment (from 3.37 to 1.38 TUs). Finally, eight major intermediates were detected in the process, containing most of them both quinonoid derivatives and carboxylic acids. With this information a BPA degradation mechanism by CWAO reaction was proposed.

1. Introduction

Phenolic compounds are precursors for various industries synthesis, such as dyes, drugs, perfumes, insecticides, and surfactants. These phenolic compounds show high toxicity to human beings, animals, plants, and are subject to regulations for water pollutants around the world [1]. Because of their persistence in the environment and potential endocrine disrupting character, they have been included in several lists of priority substances, published by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) and the European Commission (EC).

There is a particular concern about the so-called emerging contaminants, including a high amount of micropollutants, among them some pesticides, industrial chemicals, pharmaceuticals and personal care products. Bisphenol A (BPA), in use since the 1950s, is a pollutant that can be found in many products, such as drink cans, lining of metal

food, plastic baby bottles, baby toys, paints, adhesives, cell phones, etc. Bisphenol compounds are not totally removed at conventional wastewater treatment plants (WWTPs) and so are frequently found in estuarine and marine waters, wastewater treatment plants effluents and sludge, freshwater bodies, groundwater, and other environmental matrices [2]. As it is described in the literature [3], these compounds can act as endocrine disrupting compounds even at very low concentrations. This aspect, together to the large global production of BPA [4], makes this pollutant a candidate to be included in the list of priority substances in water policy. However, this pollutant has not been already mentioned in the new standards for the chemical quality of water in Europe under the new Directive 2013/39/EU. Nevertheless, nowadays BPA has already been included in the list of priority substances in Norway [5].

In this context, it is necessary to develop efficient degradation

* Corresponding author.

E-mail address: jgarcia@ucm.es (J. García).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.205>

Received 10 July 2018; Received in revised form 18 December 2018; Accepted 22 December 2018

Available online 24 December 2018

0169-4332/ © 2018 Published by Elsevier B.V.

processes for the removing of phenolic compounds such as BPA from the aqueous environment. Over the past 30 years, research and development concerning Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been immense particularly for two reasons: the huge amount of related technologies and the areas of potential application. Key AOPs include heterogeneous and homogeneous photocatalysis (UV), solar visible irradiation, electrolysis, ozonation processes, catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), ultrasound, wet air oxidation (WAO) and catalytic wet air oxidation (CWAO). More specifically, CWAO has already been proved to be an efficient process to remove organic compounds, such as phenolic compounds, present in wastewater matrices [6–8].

In the few last decades, many kinds of materials have been used in the wastewater treatment, such as zeolites, clays, resins, carbon-based materials, etc. [9–11]. Carbonaceous materials, such as carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), nanohorns (NHs) or carbon nanospheres (CNS) have been tested as the most effective catalytic supports due to their interesting textural and mechanical properties, such as a well-organized pore structure, thermal stability and interesting mechanical properties [12–14]. These characteristics have attracted much attention in recent times for wastewater applications. CNS materials are recently known for their potential application as adsorbents and catalyst supports [15–17]. In addition, carbon nanospheres can provide greater pore accessibility and faster molecular diffusion/transfer, which are of very importance in carbon-based processes [18].

Carbon supports for heterogeneous catalysis are an application that could benefit greatly from nanospherical shapes. Besides the general advantages of carbon supports-including high stability in both acidic and basic environments and the ease of recovering noble metals by burning off the carbon after catalyst deactivation-better interaction between substrate and active metal, which can be the key to reaction rates and product selectivity, could be expected in some cases if faster mass transfer and diffusion were considered in the domain of carbon nanospheres [19,20].

These carbon materials can be synthesized by several methods, such as chemical vapor deposition [21], sol-gel emulsification [22], combustion or hydrothermal synthesis [23], and by using different carbon precursors, e.g., glucose, sucrose, biomass or organic polymer precursors [24].

In recent years, various oxidation treatments have been proved for the removal of BPA from wastewater. Liu et al. [25] have been carried out the effective degradation of BPA (35.6%) by using heterogeneous catalytic ozonation (5 g·L⁻¹ of Mn-Fe/Al₂O₃). Also, Mena et al. [26] have studied the BPA removal by CWPO with iron based-catalysts supported on microporous carbons. These authors obtained a complete removal of BPA at 80 °C with the stoichiometric amount of H₂O₂ in less than 3 h of reaction time. Heponiemi et al. [27], have used zirconium/cerium oxides as catalysts in the catalytic wet air oxidation of BPA. In this work, the highest BPA removal (76%) was achieved at the following conditions: 160 °C, 20 bar and 4 g·L⁻¹ of catalyst. Kaplan et al. [28] have studied the catalytic wet air oxidation of BPA solution in a batch-recycle trickle-bed reactor over titanate nanotube-based catalysts. This catalyst proved to be very efficient for the removal of BPA at 200 °C of temperature and 25.5 bar.

Even though there are a high number of reports on carbon nanospheres in catalysis, none of these studies have targeted on noble metal-based catalysts for the removal of BPA from model aqueous solutions at mild conditions. The present work aims to get insights into the BPA removal by CWAO using a ruthenium carbon nanospheres-based catalyst, focusing in the friendly environmental aspects of the process, e.g., the material can be reused, since it maintained its catalytic activity after two sequential runs, and the generation of non-toxic reaction by-products after the total degradation of the target compound.

2. Experimental

2.1. Materials

Bisphenol A (BPA) (CAS 80-05-7) was provided by Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany), in an analytical purity (> 99.99%) and used directly in the experiments. More details about the physico-chemical properties of BPA can be found in the [Supplementary Material \(Table S1\)](#). BPA solutions were prepared by diluting stock solutions to the required concentrations.

Resorcinol (99 wt%), Pluronic F127 powder, formaldehyde solution (37 wt% in water, stabilized with 15 wt% methanol) and RuCl₃·H₂O were purchased from Sigma-Aldrich. HNO₃ (69.5 wt%) was provided by Carlo Erba and HCl (37 wt%) by Honeywell Fluka. Ethanol absolute was supplied by Fischer Chemical. For comparison purposes, a commercial ruthenium supported on activated carbon catalyst, with a 5% of Ru (AC-Ru), obtained from Sigma-Aldrich, was tested.

2.2. Synthesis of carbon nanospheres-(CNS)

The synthesis of the CNS was prepared by resorcinol (R)-formaldehyde (F) polycondensation reaction, according to the method described by Zhu et al. [29]. A typical reaction consisted of 0.40 g of Pluronic F127 dissolved in 40 mL of 2 M HCl solution (5 mL of ethanol/35 mL of deionized water) under stirring. After, 0.22 g of resorcinol was added and stirring for 15 min and then 0.12 mL of formaldehyde (37%) was added dropwise. The mixture gradually became a milky colloidal solution. The molar ratio of compounds in the reaction system was established in 1 R:2 F:40 HCl:0.016 F127. The mixture was stirred for 23 h at 70 °C and afterwards, the resulting orange solution was centrifuged at 5500 rpm for 10 min and dried overnight at 75 °C. The orange-red color and the viscosity increased in the resulting solution, indicating that some aromatic compounds are formed, indicating that the polymerization step was carried out. For the synthesis of the carbon nanospheres (CNS), the resulting orange raw solid (PNS) was calcined at 430 °C for 3 h (1 °C·min⁻¹) in a quartz vertical reactor with a N₂ atmosphere (100 mL·min⁻¹). Different values of R/F molar ratio ranging from 0.25 to 0.60 were tested in the synthesis of CNS material, in order to evaluate its influence on the final textural, chemical and morphological properties of the carbon nanospheres.

In the synthesis of the catalyst, the surface chemistry of the CNS was modified -functionalization of CNS- by introducing carboxylic acid groups (-COOH) by means of an acidic treatment, using 6 M HNO₃ aqueous solution (1 g CNS·10 mL⁻¹ solution) at 80 °C for 1 h. Then, the solid was dried overnight at 110 °C in an oven and milled down to 800–1000 μm. Ru catalysts were prepared following the incipient wetness impregnation method [30] of RuCl₃·H₂O, to obtain a theoretical 1.0 wt% of metal loading. Later, in order to reduce the metal precursor to its corresponding ground state, the wet solid was dried overnight at 110 °C and then activated under N₂/H₂ (2:1) flow (150/50 mL·min⁻¹) at 350 °C for 3 h in a quartz tubular reactor. Finally, the resulting catalyst was sieved, selecting the size fraction of 250–355 μm to be used in the CWAO tests.

2.3. Support and catalyst characterization

The textural properties of both support and catalyst were characterized by N₂ physical adsorption-desorption in a Micromeritics ASAP 2020 apparatus. XRD patterns were collected on a Siemens D501 diffractometer. A Perkin Elmer STAR 6000 equipment was used for the thermogravimetric analysis (TGA) of the samples. Fourier-transformed infrared (FT-IT) spectra were recorded in the range 400–4000 cm⁻¹ in a Thermo Nicolet AVATAR 360 spectrophotometer. The binding energies of the elements in the catalyst were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in a PHI 5400 (Perkin-Elmer) apparatus equipped with a monochromatic Mg K_α (1253.6 eV) radiation.

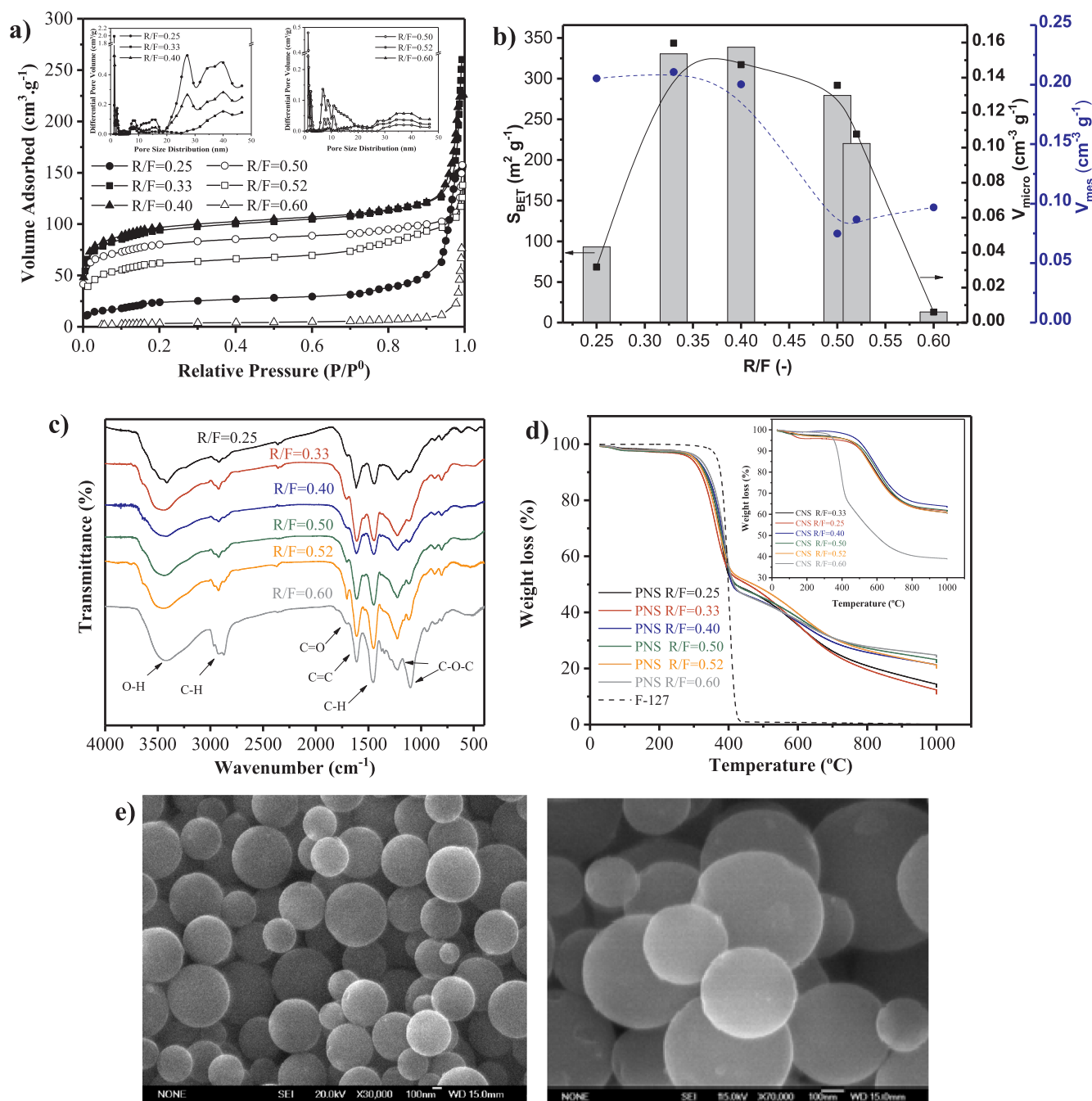


Fig. 1. (a) N_2 adsorption-desorption isotherms of CNS samples (insets show pore size distributions) at different R/F ratios; (b) influence of R/F ratio on the specific surface area, micro-pore and mesopore volume; (c) FT-IR spectra of CNS samples at different R/F ratios; (d) thermogravimetric analysis (TGA) of PNS samples ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under 50 sccm N_2 flow rate) (inset shows TGA of CNS material at different R/F ratios); (e) SEM micrographs of CNS samples.

The morphology of the materials was studied by scanning electronic microscopy (SEM) with a JEOL JSM 6335F equipment and transmission electronic microscopy (TEM) in a microscope JEOL JEM 2100 (200 kV, resolution 0.25 nm). Elemental analysis of the samples were assessed in a LECO CHNS-932 equipment. Leaching of Ru from the solid catalysts was determined by the measure of the concentration of dissolved components in the final reaction mixture by using X-ray fluorescence (XRF) technique with an Axios PANalytical model equipment.

2.4. Catalytic wet air oxidation experiments

All the experiments (with and without catalyst) were conducted in a Hastelloy high-pressure 100 mL reactor equipped with an electrically

heated jacket to control the temperature and a variable speed magnetic drive. The gas and cooling water feed, a pressure gauge and a rupture disk were located at the top of the reactor. Thus, a thermocouple and the liquid sample device were immersed in the reaction mixture.

The reactor was loaded with 100 mL of BPA solution without or with catalyst (WAO and CWAO process, respectively). After flushing with nitrogen, the system was heated to the desired temperature and a sample was withdrawn. This was considered as zero time for the reaction and BPA conversion during this heating period was negligible. Air from the cylinder was then introduced into the reactor and samples were withdrawn periodically after enough flushing of the sampling line. The collected samples were cooled in water and immediately analyzed in duplicate.

Table 1
Textural properties of CNS samples.

R/F ratio	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{ext} (m^2g^{-1})	V_{p} (cm^3g^{-1})	V_{micro} (cm^3g^{-1})	V_{mes} (cm^3g^{-1})	D_{avg} (nm)	% V_{micro}	% V_{meso}
0.25	93	142	0.24	0.03	0.21	10.20	13	86
0.33	331	198	0.37	0.16	0.21	4.49	43	57
0.40	339	187	0.35	0.15	0.20	4.11	42	58
0.50	279	161	0.21	0.14	0.08	3.02	64	35
0.52	220	155	0.20	0.11	0.08	3.54	55	45
0.60	13	17	0.10	0.01	0.10	31.64	6	94

* D_{avg} at 4 V/A by BET.

Different reaction conditions were tested: temperature (110–150 °C), total pressure (20–50 bar), catalyst dose (0.5–3.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), BPA concentration (5–30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and initial pH (3–8).

2.5. Analytical methods

BPA concentration in the samples was followed by high performance liquid chromatography (HPLC) in a Varian ProStar equipment using a Perkin Elmer column (220 mm \times 4.6 mm \times 5 μm). A mobile phase of acetonitrile-water (0.1% H_3PO_4) (45:55, v:v) was used at a constant flow rate of 0.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The detection of the compound was performed at a wavelength of 275 nm, using an injection volume of 20 μL . X-ray fluorescence technique was used to analyze the catalyst leaching into the reaction medium. Likewise, the determination of the reaction intermediates was accomplished combining a novel and optimized extraction system using microvolumes with a triple quadrupole GC-MS/MS system Bruker EVOQ GC-TQ MSMS (EI, 70 eV; emission current: 40 μA).

2.6. Toxicity tests

The change in the toxicity caused by the catalytic wet air oxidation treatment of BPA solutions was assessed by an internationally standardized aquatic ecotoxicity test (Microtox M500 Analyzer). The inhibitory effect of water samples on the light emission of the marine bacterium *Vibrio Fischeri* was determined by using the luminescent bacteria test with Biotox testing kit (ISO 11348-3, 2009). Thus, the tests were carried out following the standard procedure for Microtox analysis [31]. Accordingly, bioluminescence was measured after 5 and 15 min exposure to the test solution; the tests were carried out at 15 °C, adjusting the osmotic pressure close to 2% NaCl and pH between 6 and 8. The toxicity of each sample was determined as the percentage of the inhibition of the luminescence relative to a non-contaminated blank (ultrapure water). The results are given in Toxicity Units (TUs) after 5 min of exposure to the bacteria.

3. Results and discussion

3.1. Support characterization

Nitrogen adsorption experiments at 77 K were performed to analyze the textural properties of the synthesized CNS. The isotherms and pore size distribution of these materials are depicted in Fig. 1a. The isotherms of all the synthesized carbon nanospheres followed type Ib according to IUPAC classification [32]. Ib type isotherms are usually found in materials having pore size distributions over a broad range, including wide micropores and possibly narrow mesopores. The microporosity of the samples was confirmed by a steep rising in the N_2 adsorption at low relative pressure ($P/P^0 < 0.2$), while the increase in the adsorption at high relative pressure ($P/P^0 \geq 0.8$ –0.9) indicated the N_2 condensation in the interstitial voids among the carbon particles. Broadly, the R/F molar ratio did not influence on the N_2 adsorption isotherm type, whereas high N_2 adsorption at high relative pressures were found in materials synthesized with R/F ratios between 0.25 and

0.40. The pore size distributions of CNS were calculated following the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) model. As it can be seen in Fig. 1a inset, R/F molar ratio highly influenced on the micro-mesoporous character of the synthesized CNS. When this proportion increased (R/F = 0.50–0.60), the mesoporosity of the carbon nanospheres dramatically decreased if it is compared to the porosity obtained for R/F ratios ranging from 0.25 to 0.40, where CNS materials are mainly mesoporous (pore size of 20–40 nm).

The main reaction pathways between resorcinol and formaldehyde present on the one hand the addition reaction, to form hydroxymethyl derivatives of resorcinol and on the other, a condensation of hydroxymethyl derivatives, to form compounds with methylene bridges and methylene ether by elimination of water, which implies a cross-linked network of resorcinol-formaldehyde polymerized resins. The carbonization of polymer spheres together with the reticulated network of resorcinol-formaldehyde can lead to diverse porosity through the decomposition of unstable species [20]. According to Zhu et al. [29], the controlling the morphology of carbon materials, as carbon nanospheres, is a current progress and with future challenges because of the uncontrollable cross-linking rate of resorcinol with formaldehyde under highly acidic conditions.

The textural properties of the synthesized CNS at the different R/F proportions are collected in Table 1. Thus, the influence of R/F molar ratio on the textural properties of CNS, e.g., specific surface area, micropore and mesopore volume values is depicted in Fig. 1b. A volcano plot-like behavior was observed for BET surface area and micropore volume parameters, where the higher values of both properties were obtained for the intermediate R/F proportions, ranging from 0.30 to 0.52. Exceptionally, CNS obtained for R/F of 0.25 showed lower both specific surface area and pore volume. In addition, when resorcinol is used in excess in the polycondensation reaction (R/F = 0.60), it seems that a collapse in the internal structure of the material occurs, leading to a dramatically decreasing of the micropore volume ($V_{\text{micro}} = 0.01 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) and specific surface area ($S_{\text{BET}} = 13 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) values [33].

FT-IR spectra of the synthesized CNS are depicted in Fig. 1c. Since no significant differences can be observed in the spectra, it can be assumed that the different R/F ratios are not influencing on the surface chemistry of the materials. Typical carbonaceous infra-red spectra were obtained in all cases. A broad band can be found at 3200–3600 cm^{-1} attributed to the O–H stretching vibrations, characteristic of the presence of hydroxyl groups and chemisorbed water. The peak at 1617 cm^{-1} can be associated with the vibrations of the aromatic ring of resorcinol. The bands at 1222 and 1092 cm^{-1} were attributed to C–O–C stretching vibrations of methylene ether bridges between resorcinol molecules. Absorption bands at 2942, 2921, 2851 and 1479 cm^{-1} can be assigned to C–H stretching and scissor vibrations of methylene group, respectively. The broad band between 1050 and 1150 cm^{-1} can be attributed to the C–O stretching vibration. The bands in the range 1400–1600 cm^{-1} and 1670–1820 cm^{-1} include the C=C stretching in the aromatic ring with multiple bands and medium intensity and the C=O bond, respectively [34].

The raw PNS material and CNS synthesized at different R/F ratios were studied by TGA analysis (Fig. 1d). The thermogravimetric curves

of all the materials showed a slow rate of weight loss up to 250 °C, corresponding to the evaporation of volatile substances and water content in the structure. The PNS was gradually decomposed starting from 250 °C with concurrent evolution of water and HCl. Thus, the thermal decomposition of the template (Pluronic F127) was complete at 430 °C, leading a porous material. So, the pyrolysis temperature of PNS solid was established in 430 °C [35]. Afterwards, the thermal stability of the CNS samples at the same heating rate was studied (Fig. 1d (inset)), concluding that all the CNS materials showed a high thermal stability (only 40% of weight loss was measured at 1000 °C) and a similar TGA spectrum, with exception of the material obtained at R/F = 0.60, being less thermally stable than the others.

The morphology of CNS materials was studied by scanning electron microscopy (SEM) (Fig. 1e). A spherical morphology was observed in all of the samples studied. CNS particles showed a larger size when the R/F molar ratio increased, but a specific correlation between particle size and R/F ratio could not be established (see Fig. S1 in the Supplementary Material).

The elemental analysis results of the CNS samples synthesized at different R/F ratios are collected in Table S2 (see Supplementary Material). The carbon content in the CNS materials was found to be between 67.2 and 87.1%, with a content of 1.4–7.0% in elemental hydrogen. A direct correlation between the R/F molar ratio and the elemental composition of the CNS samples was not found. Nevertheless, it can be elucidated that the carbon content in the sample depends on whether the pyrolysis treatment has been carried out or not, and on the pyrolysis temperature. Thus, the carbon content of the sample increased with the heating treatment temperature, as occurs for PNS sample without thermal treatment and CNS solid treated at 430 and 800 °C. Additionally, an absence of any other metallic elements in the samples was confirmed by SEM-EDS analysis. This analysis also revealed the presence of carbon and oxygen as constituent elements without any metallic impurities in the samples.

3.2. Catalyst characterization

Since we are interested in evaluating the catalytic activity of the material, the adsorption of the contaminant onto the support should be avoided. Thus, a carbon support with low specific surface area should be used for this purpose. So, the support synthesized with a R/F ratio of 0.52 was selected for the synthesis of the catalyst CNS-Ru, as this material showed the lowest specific surface area ($S_{\text{BET}} = 220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and pore volume ($V_{\text{p}} = 0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) among the studied supports (Table 1). Although CNS material obtained with an R/F ratio of 0.60 showed even lower specific surface area, it was not selected due to its low thermal stability (Fig. 1d).

The structure of the CNS-Ru catalyst was investigated by XRD analysis. The X-ray diffraction pattern of the sample (Fig. 2a) showed a weak peak at 26.2° associated to (1 1 0) reflection plane in a tetragonal arrangement of carbon atoms. In addition, the diffraction line of Ru at $2\theta = 44.0^\circ$ can be distinguished in the XRD spectrum [36]. It can be appreciated that the peak is very weak, due to the low load of metal in the catalyst (1.1%) and the high metallic dispersion on the surface support [37,38]. In addition, no peaks attributed to an ordered structure could be observed in the XRD pattern of the functionalized CNS material.

After the acidic functionalization and the subsequent thermal treatment the specific surface area of the catalyst increased up to 35.3% ($S_{\text{BET}} = 340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the external surface area decreased ($S_{\text{ext}} = 119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). These results are in agreement to those found by Ovejero et al. [39], which pointed out that the acid-purification treatment remarkably increased both the specific surface area and the micropore volume of multiwalled carbon nanotubes. The high thermal stability of the catalyst was confirmed by thermogravimetric analysis (Fig. 2b), showing the same TGA profile than the support. The surface chemistry of the raw CNS sample, the functionalized CNS sample and

CNS-Ru catalyst was studied by FT-IR spectroscopy. The spectra of the materials are compared in Fig. 2c, where it could be observed that the broad band found at 3600–3200 cm^{-1} in the functionalized CNS sample spectrum is larger than that found for the raw CNS material. It can be argued that the proportion of surface –OH groups have increased due to the acidic functionalization treatment that attempts to increment the –OH groups on the surface material. Therefore, the peaks between 1750 and 1250 cm^{-1} for both functionalized CNS sample and CNS-Ru catalyst were less pronounced than in the raw CNS sample. From the spectrum, it can be concluded that both functionalization and further thermal reduction treatments changed the external surface chemistry of the catalyst [40].

Furthermore, the morphologic characteristics of the CNS-Ru catalyst were also studied by transmission electron microscopy. TEM micrographs of the catalyst are shown in Fig. 2d, where the spherical shape of the particles could be confirmed. The ruthenium particles supported on carbon nanospheres surface, shown as dark stains, can be appreciated in the TEM micrographs.

3.3. Evaluation of catalytic activity by catalytic wet air oxidation of BPA

3.3.1. Influence of temperature

The effect of temperature was investigated in Fig. 3a, which shows the evolution of the degradation of BPA with time by CWAO in the temperature range within 110–150 °C, using a catalyst dose of 2 g L^{-1} , $[\text{BPA}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, a stirring rate of 700 rpm and a reaction pressure of 20 bar. It can be observed that the reaction temperature has a pronounced effect on BPA removal in presence of the catalyst. Generally, a total removal of BPA was achieved at 90 min of reaction time for temperature ranging from 130 to 150 °C. On the contrary, in the non-catalytic process (WAO) even for the highest temperature (150 °C) a BPA removal of only 50% at 180 min was achieved. The initial reaction rate values for BPA degradation at temperatures ranging from 110 to 150 °C are shown in Table 2. As it can be expected, the initial reaction rate values for CWAO process were found three magnitude orders higher than those values calculated for the WAO reactions. Nevertheless, the initial reaction rate increased with the reaction temperature for both processes ($6.26\text{--}22.1 \cdot 10^{-5} \text{ mmol BPA min}^{-1}$ and $2.38\text{--}4.95 \cdot 10^{-2} \text{ mmol BPA min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1}$, for WAO and CWAO tests, respectively). Higher reaction temperatures led to a higher production of free radicals, which are responsible of the initiation of the oxidation reaction [41]. An optimum temperature of 130 °C was selected for further experiments.

Furthermore, the activation energy (E_{a}) for BPA removal by WAO and CWAO processes was calculated by using Arrhenius equation [42] for the initial reaction rates as a function of the reaction temperature. Activation energy values were found to be 37.2 and 24.5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for WAO and CWAO reactions, respectively. These results are in agree to values reported by other authors [39–43].

3.3.2. Influence of reaction pressure

As it has been reported in the literature, the formation of free radicals highly depends on the concentration of dissolved oxygen in the reaction system. The concentration of free radicals increases with the oxygen pressure, enhancing the degradation of organic compounds [44]. This effect might be related to the concentration of oxygen dissolved in the liquid phase and hence the availability of the oxygen in the catalyst surface. Therefore, the effect of pressure (20–50 bar) on the contaminant removal and the initial reaction rates at the optimized temperature was assessed. The CWAO tests using 2 g L^{-1} of catalyst dose, an initial BPA concentration of 20 mg L^{-1} and a stirring rate of 700 rpm showed that the effect of the total pressure on the BPA removal is negligible in the tested pressures range (Fig. 3b). In this way, at the lowest studied pressure (20 bar), BPA compound was totally removed in 90 min of reaction time, indicating that the CNS-Ru catalyst exhibited an outstanding catalytic activity at a moderate reaction pressure. As it

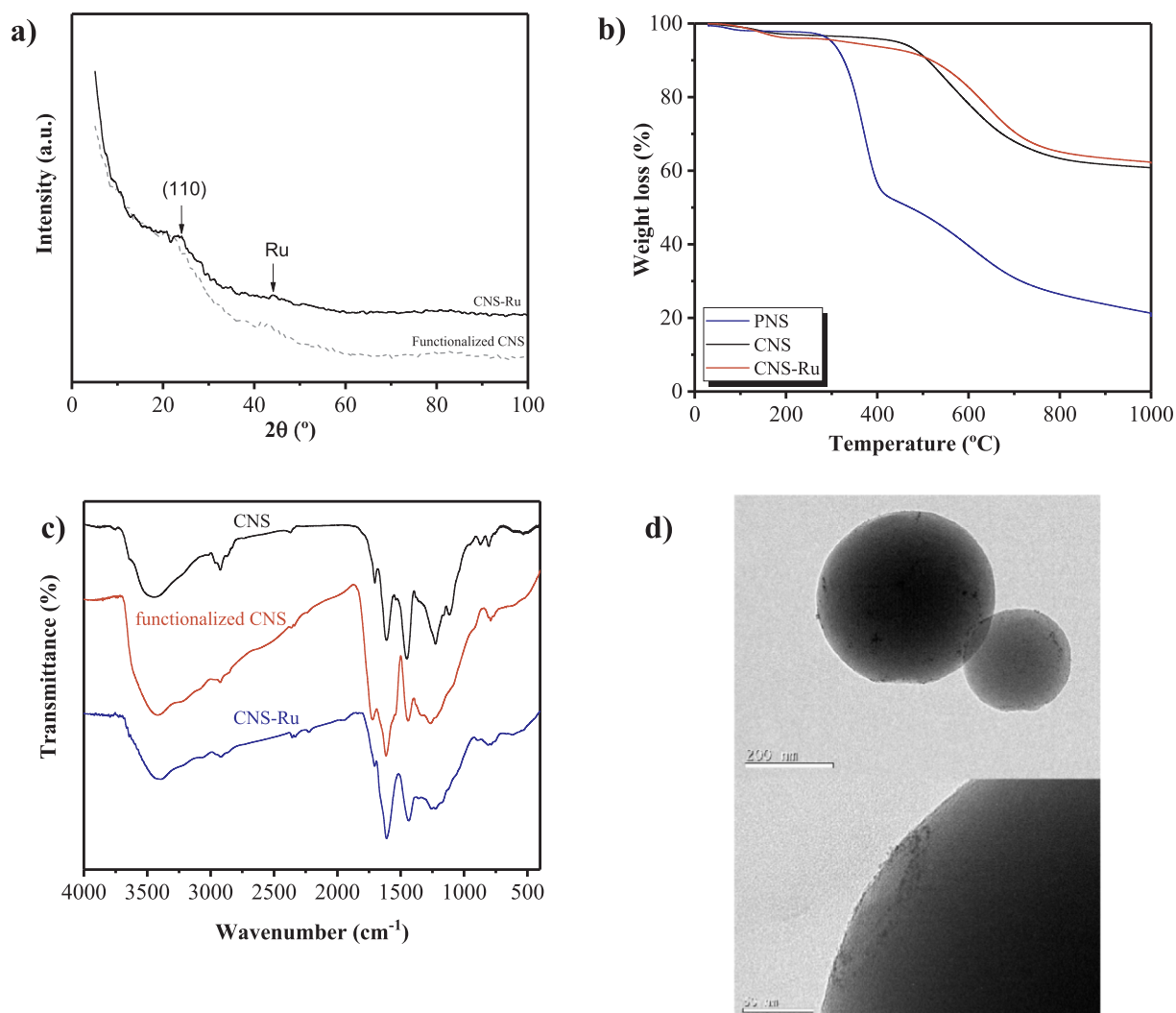


Fig. 2. Catalyst characterization, (a) XRD pattern of the functionalized CNS sample and the CNS-Ru catalyst; (b) thermogravimetric analysis (TGA) of PNS sample, CNS sample and CNS-Ru catalyst ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under 50 sccm N_2 flow rate); (c) FT-IR spectra of CNS sample, functionalized CNS material and CNS-Ru catalyst; (d) TEM micrographs of CNS-Ru catalyst.

was commented above, the reaction rate is highly influenced by the presence or not of catalyst. In this case, for CWAQ reactions, initial reaction rates ranging from 6.20 to $7.54\text{ }10^{-2}\text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}$ were calculated. Considering the obtained contaminant removal percentage, the oxygen concentration at 20 bar was high enough for removing BPA in liquid phase. The oxygen concentration in the liquid mixture with the higher pressure values was found to be in excess for the removal of BPA.

3.3.3. Influence of catalyst dose

The influence of the catalyst dose ($0.5\text{--}3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) on the BPA depletion was studied at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 20 bar with an initial BPA concentration of $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The increase in the catalyst dose up to $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ led to a high increase in the removal rate of BPA (Fig. 3c). Therefore, similar catalytic activity was obtained for 2.0 and $3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, so a concentration of $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of catalyst was selected for further experiments. Finally, the initial reaction rate values at the different tested catalyst loads ($0.5\text{--}3.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) were calculated ($r_0 = 1.01\text{--}6.19\text{ }10^{-2}\text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}$). The increase in the reaction rate with the catalyst dose indicates that an oxidation reaction driven by a free radicals mechanism is occurring [45].

3.3.4. Influence of initial BPA concentration

The effect of the initial BPA concentration ($5\text{--}30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) on the

pollutant degradation with time was studied maintaining constant the other operation parameters at their optimal values ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$ of temperature, 20 bar, $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of catalyst dose). As it is depicted in Fig. 3d, the degradation rate increased with the decrease in the BPA concentration, especially from 10 to $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, since the removal was found to be very similar for the higher tested BPA concentrations (20 and $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Thus, the initial reaction rates took values ranging from 2.76 to $9.02\text{ }10^{-2}\text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}$. These results can be explained because with an increase in the initial BPA concentration more BPA molecules are adsorbed onto the surface of the CNS-Ru catalyst, which can inhibit the catalytic activity with oxygen molecules, thereby decreasing the pollutant degradation efficiency [39].

3.3.5. Influence of pH

Fig. 3e shows the BPA degradation evolution in the pH range from 3 to 8 at the optimized reaction conditions ($2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of catalyst dose, initial BPA concentration of $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 bar of pressure and a stirring rate of 700 rpm), without any modifications or control of the pH during the process. It can be observed that the initial pH of the reaction medium has no influence on the BPA degradation, since the removal of the compound was very similar for all the tested pH values. The measured final medium pH was of 4.0. Thus, the natural pH of the BPA solution in deionized water ($\text{pH} = 6.3$) was selected as optimum value.

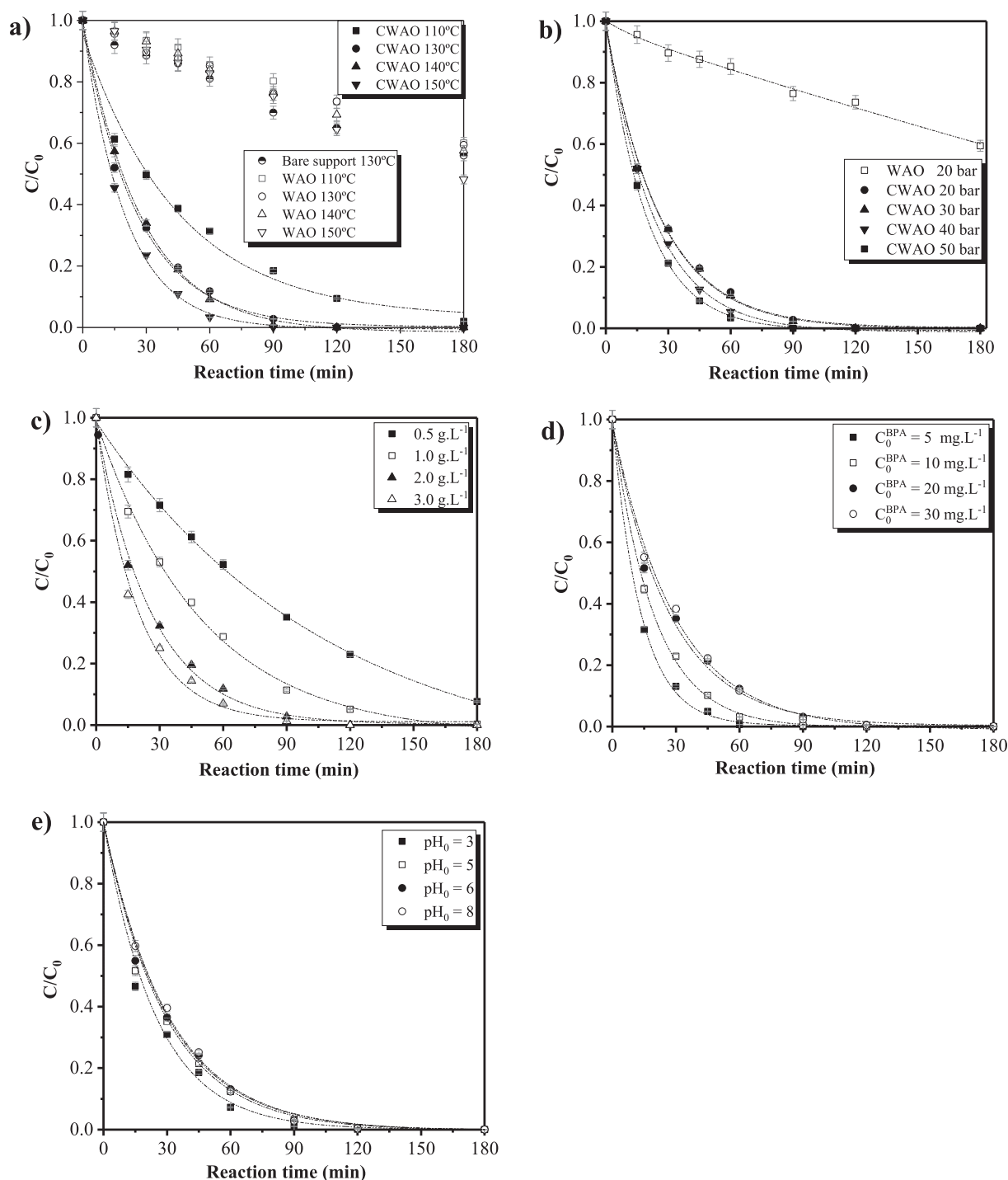


Fig. 3. BPA conversion evolution with time, (a) Influence of temperature at $P = 20$ bar, $[BPA]_0 = 20$ mg·L⁻¹, [catalyst dose] = 2.0 g·L⁻¹; (b) Influence of total pressure at $T = 130$ °C, $[BPA]_0 = 20$ mg·L⁻¹, [catalyst dose] = 2.0 g·L⁻¹; (c) Influence of catalyst dose at $T = 130$ °C, $[BPA]_0 = 20$ mg·L⁻¹, $P = 20$ bar; (d) Influence of the initial BPA concentration at $T = 130$ °C, $P = 20$ bar, [catalyst dose] = 2.0 g·L⁻¹; (e) Influence of the initial pH at $T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[BPA]_0 = 20$ mg·L⁻¹, [catalyst dose] = 2.0 g·L⁻¹.

It can be indicated that carbon materials are much more inert and stable than most oxide supports in acid [46] or basic aqueous conditions, and are kinds of simple and common materials using in efficient immobilization of metal nanoparticles [47]. The FT-IR spectra of CNS-Ru catalyst after experiments at pHs 3, 6 and 8 are displayed in Fig. S2 of Supplementary Material. Since no significant differences can be observed in the spectra and it can be assumed that the pH of the medium after the CWAO reaction does not influence the chemistry of the surface of the materials and, therefore, their stability.

According to the obtained results, the selected optimal conditions for the outstanding catalytic activity for BPA removal by CWAO were as follows: 130 °C of temperature, 20 bar of pressure, initial BPA concentration of 20 mg·L⁻¹, catalyst dose of 2 g·L⁻¹ and pH medium of 6.3.

Finally, for comparison purposes, the prepared catalyst was compared to a ruthenium commercial catalyst (AC-Ru) under the optimized reaction conditions. The synthesized material showed a total removal of the pollutant at 90 min of reaction time with a metallic load much lower than that of the commercial material (1.1% v.z. 5%). This suggests

Table 2

Initial reaction rates for BPA degradation by WAO and CWAO processes using CNS-Ru catalyst ($T = 110\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of BPA, $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of catalyst, 20 bar).

Temperature, $^{\circ}\text{C}$	r_{WAO} , mmol BPA $\cdot\text{min}^{-1} \times 10^5$	r_{CWAO} , mmol BPA $\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \times 10^2$
110	6.26	2.38
130	8.70	4.29
140	9.68	4.37
150	22.1	4.95

that carbon nanospheres as support play a key role in the catalytic activity of CNS-Ru. The calculated initial reaction rate for the synthesized catalyst was slightly higher than that determined for the commercial one ($6.20 \cdot 10^{-2}$ vs. $5.22 \cdot 10^{-2}$ mmol $\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}$).

3.3.6. Toxicity evaluation

The TU value of the initial BPA solution ($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) has been determined, finding a value of 3.37, corresponding to a toxicity concentration of $\text{EC}_{50} = 5.94\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. This value is in accordance to those found in the literature [26]. The toxicity measured for the effluent of the CWAO reaction at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ was much higher (11.11) than those determined for the effluents of 130 and $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ reactions (1.38 and 1.40, respectively) and even higher than that calculated for the initial BPA solution (Fig. 4). This can be explained by the formation of oxidation by-products (short-chain carboxylic acids) showing higher toxicity rather than the initial compound [48]. So, an increment in the reaction temperature led to a significant reduction of the ecotoxicity, which it is in agreement to the results of BPA elimination obtained at the mentioned temperatures. Accordingly, the treated effluents at 130 and $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ were above twice less toxic than the raw BPA initial solution. Since the difference in TU values for both temperatures, 130 and $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, was negligible, it seems that $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ is the optimum temperature for the BPA degradation by the CWAO process.

3.3.7. Catalyst stability and reusability

The service lifetime of the catalyst is an important factor determining process economy. Recyclability, this is, the ability of a catalyst to be recycled and reused after various CWAO tests, is very important for the practical application of the catalyst in water treatment [42]. Therefore, in order to investigate the catalyst stability, the BPA removal efficiency under subsequent re-cycles was evaluated.

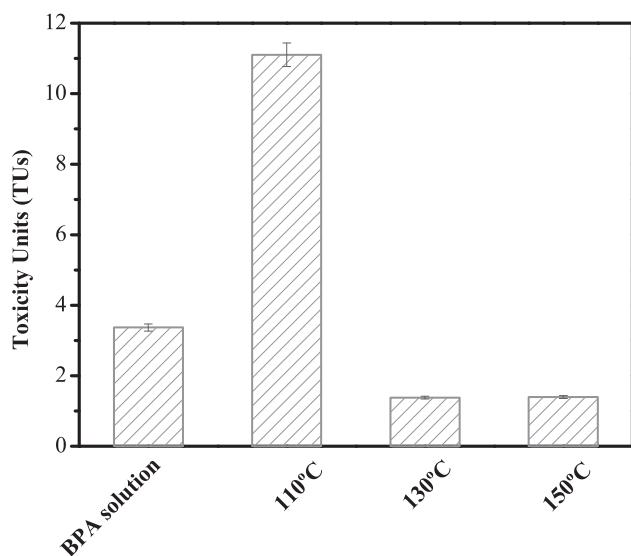


Fig. 4. Initial and final toxicity values (TU) of BPA degradation by CWAO at different temperatures.

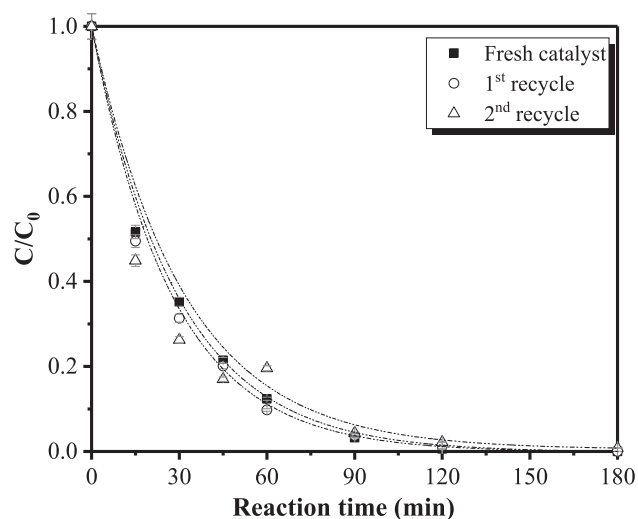


Fig. 5. Reusability of CNS-Ru catalyst for BPA degradation after three reuse cycles.

After each CWAO reaction at the optimal conditions ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{catalyst dose}] = 2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{BPA}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 6.3$) the catalyst was thoroughly washed with ultrapure water and dried overnight in an oven at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. After the recovery, a new reaction (1st recycle) in a fresh volume of BPA solution was then performed at the same reaction conditions. The catalyst was recovered again following the same procedure described above- and used in a third reaction (2nd recycle) with fresh BPA solution. In Fig. 5 are depicted the first and second reuse of the catalyst, where it can be observed that the removal of BPA was complete at 90 min reaction time even in the second recycle, evidencing an outstanding stability of the catalyst.

Concluding, the morphology and structure of the catalyst were not changed after the reused (see TEM micrographs in Fig. S3 of Supplementary Material), which further confirmed the durability and reusability of the synthesized catalyst.

Moreover, XRF measurements of the final reaction samples confirmed that leaching of metallic active phase was not detectable in all the catalytic tests. Also, XRF measurements of the catalyst after the CWAO reactions demonstrated that ruthenium catalyst load anchored on CNS support did not decrease after the three consecutive runs, resulting in a Ru content of 1.09 and $1.12 \pm 0.1\%$, for the first and second reuse, respectively.

The recovered and reused catalysts were further analyzed by N_2 physisorption at 77 K , finding that the textural parameters decreased after the reaction, as it shown in Table 3. For example, the specific surface area decreased from $340\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for the fresh catalyst to $192\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for the second reuse. Nevertheless, this reduction did not led to the deactivation of the catalyst. The decreasing in the measured S_{BET} could be ascribed to the deposition of some polymeric compounds

Table 3
Textural parameters of the fresh and spent CNS-Ru catalysts.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	D_{avg} (nm)
Fresh catalyst	340	119	0.326	0.102	3.84
1st reaction	304	118	0.353	0.085	4.64
2nd reaction (1st re-use)	231	104	0.307	0.058	5.31
3rd reaction (2nd re-use)	192	87	0.175	0.048	3.65

* D_{avg} at 4 V/A by BET.

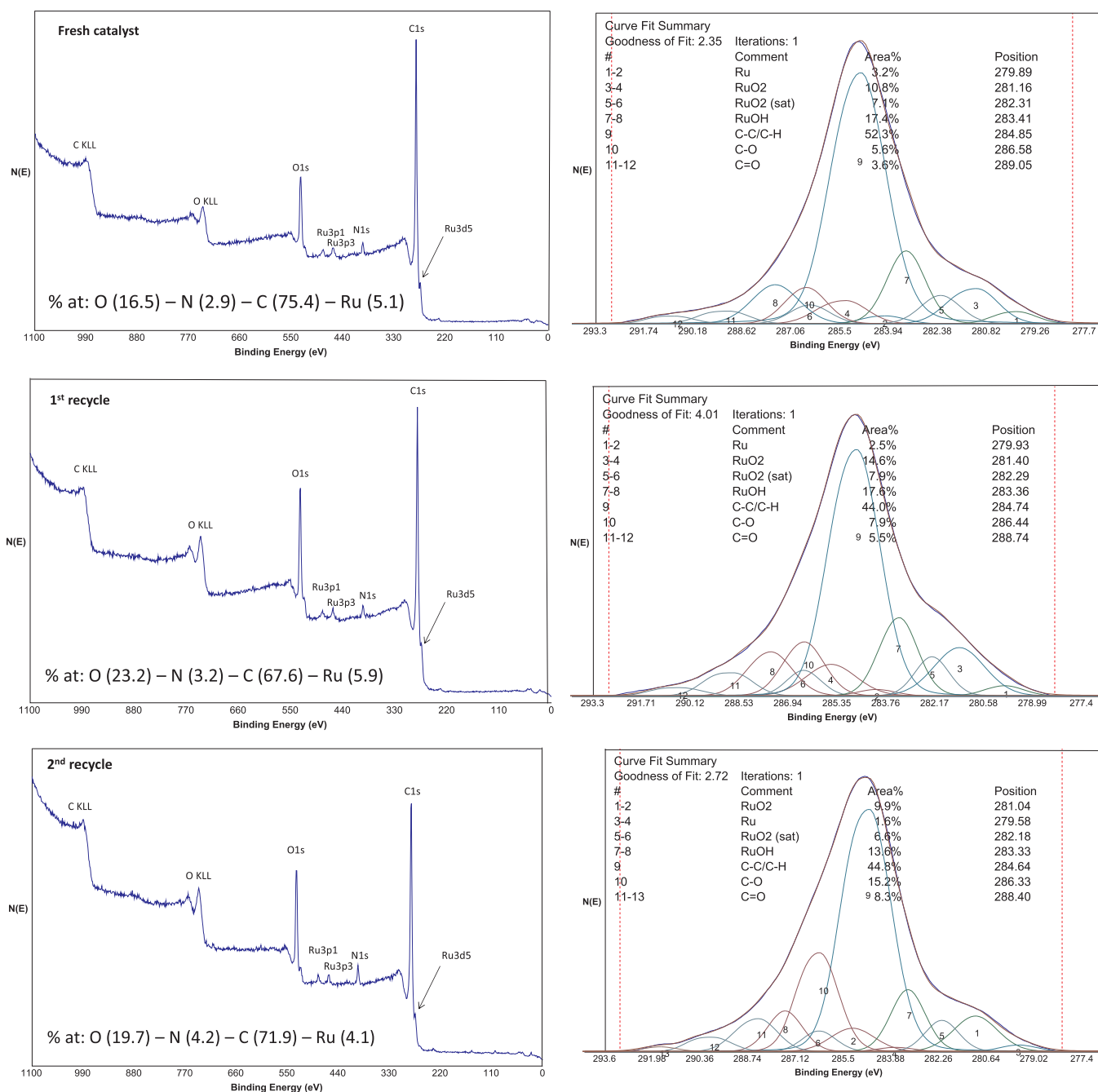


Fig. 6. XPS survey spectra of the fresh and spent CNS-Ru catalysts.

formed during the reaction on the surface catalyst. This hypothesis was confirmed by XPS analysis of the catalysts, which will be further detailed.

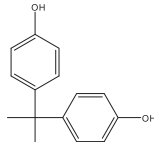
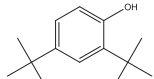
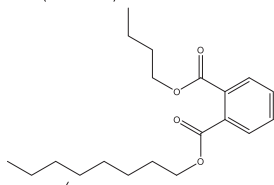
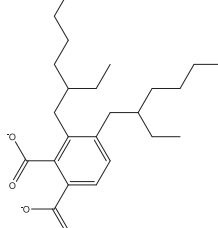
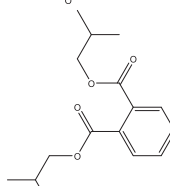
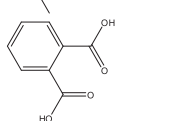
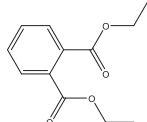
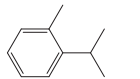
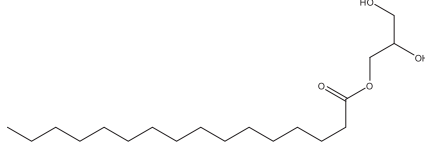
FT-IR spectroscopy was used to analyze the surface chemistry of the fresh and the reused catalysts. It was noticed that all of them showed the same bands, not observing changes in the surface chemistry of the catalyst after recycling (see Fig. S4 of Supplementary Material). Furthermore, the reused catalyst after two reaction cycles maintained the thermal stability (Fig. S5 in Supplementary Material). Finally, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of both the fresh and spent catalysts were carried out in order to identify the chemical status of ruthenium in the material. Ruthenium is typically analyzed by XPS following the strong signals from the 3d photoelectrons. According to the literature, the analysis of this system is difficult because of the overlap of the C(1s) and Ru(3d) core levels and the asymmetric nature

of the Ru core level line shape [49].

Fig. 6 shows XPS spectra of Ru 3d_{5/2} states in 1.1% Ru fresh catalyst (peaks 1 and 2) and a doublet 3d_{3/2} found at 4.17 eV, suggesting a Ru⁰ state with an area ratio between them equal to 2:3. Therefore, RuO₂ (peaks 3 and 4) offered a shake-up feature due to final state effects or RuO₂ plasmon (peaks 5 and 6) associated with a binding energy between 0.9 and 1.7 eV [50,51]. Finally, the peaks located at 283.41 eV (7 and 8) was assigned to RuOH compound and the peaks ranging from 9 to 12 are attributed to C(1s).

The analysis of the catalyst after the CWAO reaction of BPA revealed a similar percentage of the Ru atomic species -calculated after deconvolution- with two reuse cycles, which is in accordance to the XRF measurements of the solid. The peaks O(1s) found in XPS spectrum of the spent catalyst showed the development of –C–O– and –C=O– containing species, such as ether or hydroxyl groups, and ketone,

Table 4
Intermediate compounds of BPA degradation obtained by GC-MS/MS technique.

Name	Retention time (min)	CAS No.	Molecular formular	MW (g·mol ⁻¹)	Water solubility (mg·L ⁻¹) at 25 °C	pK _a	Log k _{OW}	Structure
Bisphenol A	13.667	80-05-7	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228.1150	120	9.65 10.45	3.64	
2,4-di-tert-butylphenol	7.840	96-76-4	C ₁₄ H ₂₂ O	206.3290	33	11.56	5.19	
Butyl Octyl Phthalate	10.755	84-78-6	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	334.4500	0.01151	–	6.82	
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	16.354	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.5640	0.27	–6.7	7.56	
Isobutyl phthalate	10.757	84-69-5	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.3440	20.3	–6.7	4.11	
Phthalic acid	10.758	88-99-3	C ₈ H ₆ O ₄	166.1320	7010	2.76 4.92	0.73	
Diethyl phthalate	8.498	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222.2400	1080	–	2.47	
1-Methyl-2-(1-methylethyl)benzene	6.250	208-426-0	C ₁₀ H ₁₄	134.2180	23.3	–	4.38	
Hexadecanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester	16.252	542-44-9	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	330.5030	0.1252	–	5.63	

carboxylic, anhydride, and lactone groups, respectively, with much higher content than in the fresh catalyst (see Fig. S6 in the Supplementary Material).

3.3.8. The degradation by-products of BPA during CWAO process. Reaction mechanism

The formed intermediates during catalytic wet air oxidation of BPA based on extraction method using microvolumes combined with a triple quadrupole GC-MS/MS methodology are shown in Table 4. The proposed reaction pathway is described Fig. 7.

Several authors have demonstrated the electrophilic nature of hydroxyl radical attack on aromatic compounds such as phenol or aniline [36,52]. So, it is assumed that the degradation of BPA compound proceeds mainly through the attack of the electrophilic $\cdot\text{OH}$ group on the aromatic ring of BPA. This $\cdot\text{OH}$ attack occurs at ortho- position due to the orientation effects in substituted biphenols. Then, the activated group directs the reaction to the ortho- or para-orientation, which means the electrophilic substitution of the hydrogen located on C 2 or C 4 positions. Subsequently, a set of reactions occur (radical coupling, fragmentation, substitution and elimination) producing metabolites

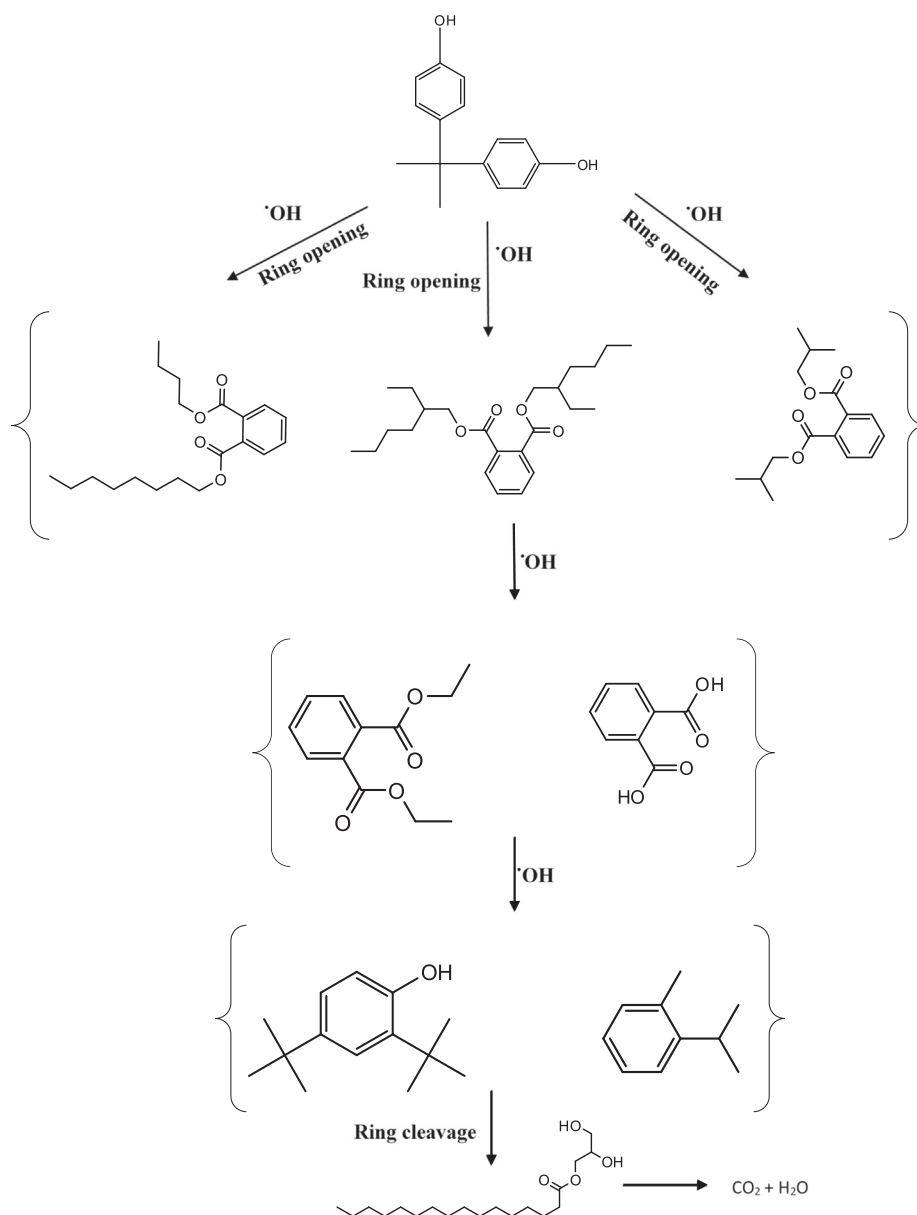


Fig. 7. Proposed degradation mechanism for catalytic wet air oxidation of BPA.

containing phenolic and quinone groups as butyl octyl phthalate, bis (2-ethylhexyl) phthalate, isobutyl phthalate or 2,4-di-tert-butylphenol and 1-methyl-2-(1-methylethyl) benzene. After several oxidation reactions, all of these intermediate products could be degraded to carboxylic acids molecules such as hexadecanoic acid, formic acid, maleic acid, etc. Similar transformation products are found with aromatic ring scission derivatives, which are also usually found in the BPA degradation pathway induced by $\cdot\text{OH}$ attack [45,53,54].

4. Conclusions

In this work, the catalytic wet air oxidation of bisphenol A compound using a ruthenium-based catalyst supported on carbon nanospheres was investigated with emphasis on the determination of (i) the best synthesis conditions of carbon nanospheres, (ii) support and catalyst characterization (iii) key operating variables affecting BPA degradation, (iv) stability and reuse of the catalyst, and (v) intermediates reaction formation and BPA degradation mechanism. The main conclusions of this work can be summarized as:

1. Carbon nanospheres synthesis conditions were varied in order to obtain uniform and ordered nanospherical solids, which contribute to the catalytic activity significantly.
2. The obtained material was used as catalytic support and the acidic treatment allowed the incorporation of oxygen complexes on the surface carbon support, that act as anchoring centers, changing the surface chemistry of the carbon material. The obtained results corroborated the high efficiency of the CWAO process in the BPA removal.
3. The elimination of BPA was tested under mild conditions (130 °C of temperature, 20 bar of total pressure). CWAO process with carbon nanospheres-based ruthenium catalyst was found effective obtaining the complete degradation of aqueous BPA solutions in 90 min reaction time.
4. Ru catalyst appears to be stable during the recycling experiments, without perceptible loss in its ability to eliminate the BPA compound. Additionally, the leached ruthenium measured at the end of the experiments was negligible.
5. The degradation of BPA proceeds mainly through the attack of the electrophilic $\cdot\text{OH}$ on the aromatic ring of the organic compound.

After a set of oxidation reactions, all of these intermediate products could be degraded to short-chain organic acids.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Regional Government of Madrid provided through Project REMTAVARES S2013/MAE-2716 and the European Social Fund. Estrella Serra-Pérez acknowledge the PhD Grant FPU2015/04075 to Ministerio de Educación y Formación Profesional, Spain.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.205>.

References

- [1] H. Biglari, M. Afsharnia, V. Alipour, R. Khosravi, K. Sharafi, A. Mahvi, A review and investigation of the effect of nanophotocatalytic ozonation process for phenolic compound removal from real effluent of pulp and paper industry, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 4105–4116.
- [2] Y. Huang, C.K.C. Wong, J.S. Zheng, H. Bouwman, R. Barra, B. Wahlstrom, L. Neretin, M.H. Wong, Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts, *Environ. Int.* 42 (2011) 91–99.
- [3] M.-T. García-Córcoles, M. Cipa, R. Rodríguez-Gómez, A. Rivas, F. Olea-Serrano, J.L. Vilchez, A. Zafra-Gómez, Determination of bisphenols with estrogenic activity in plastic packaged baby food samples using solid-liquid extraction and clean-up with dispersive sorbents followed by gas chromatography tandem mass spectrometry analysis, *Talanta* 178 (2018) 441–448.
- [4] F.S. vom Saal, S.C. Nagel, B.L. Coe, B.M. Angle, J.A. Taylor, The estrogenic endocrine disrupting chemical bisphenol A (BPA) and obesity, *Molec. Cell. Endocr.* 354 (2012) 74–84.
- [5] Norwegian Environment Agency, List of priority substances, 2017. pp. 1–16.
- [6] J.F. Akyurtlu, A. Akyurtlu, S. Kovenklioglu, Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions, *Catal. Today* 40 (1998) 343–352.
- [7] F. Arena, R. Di Chio, B. Gumina, L. Spadaro, G. Trunfio, Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters, *Inorg. Chim. Acta* 431 (2015) 101–109.
- [8] R.P. Chichinas, E. Gál, H. Bedeleam, M. Darabantu, A. Măicăneanu, Novel metal modified diatomite, zeolite and carbon xerogel catalysts for mild conditions wet air oxidation of phenol: Characterization, efficiency and reaction pathway, *Sep. Purif. Technol.* 197 (2018) 36–46.
- [9] S. Ammar, M.A. Oturan, L. Labiadh, A. Guersalli, R. Abdelhedi, N. Oturan, E. Brillas, Degradation of tyrosol by a novel electro-Fenton process using pyrite as heterogeneous source of iron catalyst, *Water Res.* 74 (2015) 77–87.
- [10] N. Koshy, D.N. Singh, Fly ash zeolites for water treatment application, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1460–1472.
- [11] C. Descorne, Catalytic wastewater treatment: oxidation and reduction processes. Recent studies on chlorophenols, *Catal. Today* 297 (2017) 324–334.
- [12] B. Coq, J.M. Basset, P. Caullet, C. de Bellefon, M. Daturi, A. Denicourt-Nowicki, A. Galarnieu, C. Gerardin, P. Granger, A.Y. Khodakov, F. Lefebvre, J.L. Paillaud, E. Payen, C.P. Huu, A.C. Roger, A. Roucoux, E. Savinova, P. Serp, F. Thibault-Starzyk, Catalytic materials and heterogeneous catalysis, *L'Act. Chim.* 338–339 (2010) 64–73.
- [13] G. Ovejero, J.L. Sotelo, M.D. Romero, A. Rodríguez, M.A. Ocaña, G. Rodríguez, J. García, Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. Functionalization, characterization, and catalytic activity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 2206–2212.
- [14] S. Álvarez-Torrellas, J.A. Peres, M.V. Gil, G. Ovejero, J. García, Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 319–329.
- [15] H. Li, J. Zhao, R. Shi, P. Hao, S. Liu, Z. Li, J. Ren, Remarkable activity of nitrogen-doped hollow carbon spheres encapsulated Cu on synthesis of dimethyl carbonate: role of effective nitrogen, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 803–813.
- [16] Y. Yan, Y. Dai, S. Wang, X. Jia, H. Yu, Y. Yang, Catalytic applications of alkali-functionalized carbon nanospheres and their supported Pd nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 184 (2016) 104–118.
- [17] W. Konicki, K. Cendrowski, G. Bazarzo, E. Mijowska, Study on efficient removal of anionic, cationic and nonionic dyes from aqueous solutions by means of mesoporous carbon nanospheres with empty cavity, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 242–253.
- [18] G. Centi, K. Barbera, S. Perathoner, N.K. Gupta, E.E. Ember, J.A. Lercher, Onion-like graphene carbon nanospheres as stable catalysts for carbon monoxide and methane chlorination, *Chem. Cat. Chem.* 7 (2015) 3036–3046.
- [19] X. Sun, R. Wang, D.S. Su, Research progress in metal-free carbon-based catalysts, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 508–523.
- [20] P. Zhang, Z.-A. Qiao, S. Dai, Recent advances in carbon nanospheres: synthetic routes and applications, *Chem. Commun.* 51 (2005) 9246–9256.
- [21] S.C. Kishore, S. Anandhakumar, M. Sasidharan, Direct synthesis of solid and hollow carbon nanospheres over NaCl crystals using acetylene by chemical vapour deposition, *Appl. Surf. Sci.* 400 (2017) 90–96.
- [22] J.H. Hou, T. Cao, F. Idrees, C.B. Cao, A co-sol-emulsion-gel synthesis of tunable and uniform hollow carbon nanospheres with interconnected mesoporous shells, *Nanoscale* 8 (2016) 451–457.
- [23] Y. Yang, L.M. Luo, J.J. Du, S.S. Li, R.H. Zhang, Z.X. Dai, X.W. Zhou, Facile one-pot hydrothermal synthesis and electrochemical properties of carbon nanospheres supported Pt nanocatalysts, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 12062–12068.
- [24] A. Divyashree, G. Hegde, Activated carbon nanospheres derived from bio-waste materials for supercapacitor applications - a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 88339–88352.
- [25] Y.F. Liu, G.X. Li, Z.L. Zhang, X. Gao, J.R. Niu, J.N. Zhao, Z.X. Li, Catalytic ozonation of bisphenol A in aqueous medium by Mn-Fe/Al₂O₃ catalyst, *J. Adv. Oxid. Technol.* 19 (2016) 358–365.
- [26] I.F. Mena, E. Diaz, J.J. Rodriguez, A.F. Mohedano, CWPO of bisphenol A with iron catalysts supported on microporous carbons from grape seeds activation, *Chem. Eng. J.* 318 (2017) 153–160.
- [27] A. Heponiemi, S. Azalim, T. Hu, U. Lassi, Cerium oxide based catalysts for wet air oxidation of bisphenol A, *Top. Catal.* 58 (2015) 1043–1052.
- [28] R. Kaplan, B. Erjavec, M. Senila, A. Pintar, Catalytic wet air oxidation of bisphenol A solution in a batch-recycle trickle-bed reactor over titanate nanotube-based catalysts, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 11313–11319.
- [29] X. Zhu, S. Wang, W. Huang, Y. Tian, X. Wang, Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres with uniform size by a facile one-pot aqueous strategy under highly acidic conditions, *Carbon* 105 (2016) 521–528.
- [30] J. Garcia, H.T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Carbon nanotube supported ruthenium catalysts for the treatment of high strength wastewater with aniline using wet air oxidation, *Carbon* 44 (2006) 2384–2391.
- [31] M. Abbas, M. Adil, S.E. ul Haque, B. Munir, M. Yameen, A. Ghaffar, G.A. Shar, M.A. Tahir, M. Iqbal, *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: a review, *Sci. Total Environ.* 626 (2018) 1295–1309.
- [32] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [33] H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki, Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *Carbon* 35 (1997) 791–796.
- [34] S. Kapri, S. Maiti, S. Bhattacharyya, Lemon grass derived porous carbon nanospheres functionalized for controlled and targeted drug delivery, *Carbon* 100 (2016) 223–235.
- [35] X. Wang, C. Liang, S. Dai, Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with high thermal stability by self-assembly of resorcinol-formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions, *Langmuir* 24 (2008) 7500–7505.
- [36] G. Ovejero, J.L. Sotelo, A. Rodriguez, C. Diaz, R. Sanz, J. Garcia, Platinum catalyst on multiwalled carbon nanotubes for the catalytic wet air oxidation of phenol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6449–6455.
- [37] H. Zhang, W. Li, Y. Jin, W. Sheng, M. Hu, X. Wang, J. Zhang, Ru-Co(III)-Cu(II)/SAC catalyst for acetylene hydrochlorination, *Appl. Catal. B Environ.* 189 (2016) 56–64.
- [38] Y. Zhang, Y. Zhou, C. Peng, J. Shi, Q. Wang, L. He, L. Shi, Enhanced activity and stability of copper oxide/alumina catalyst in catalytic wet-air oxidation: critical roles of cerium incorporation, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 981–988.
- [39] G. Ovejero, A. Rodríguez, A. Vallet, J. García, Catalytic wet air oxidation of a non-azo dye with Ni/MgAlO catalyst, *Chem. Eng. J.* 215 (2013) 168–173.
- [40] J.L. Reyes-Rodríguez, K. Sathish-Kumar, O. Solorza-Feria, Synthesis and functionalization of green carbon as a Pt catalyst support for the oxygen reduction reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 17253–17263.
- [41] L. Hua, H. Ma, L. Zhang, Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst CuO/γ-Al₂O₃, *Chemosphere* 90 (2013) 143–149.
- [42] A. Cybulski, J. Trawczynski, Catalytic wet air oxidation of phenol over platinum and ruthenium catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 47 (2004) 1–13.
- [43] H.T. Gomes, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 27 (2000) 217–223.
- [44] S.S. Lin, D.J. Chang, C.-H. Wang, C.C. Chen, Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO₂ catalyst-effect of reaction conditions, *Water Res.* 37 (2003) 793–800.
- [45] B. Erjavec, T. Tisler, R. Kaplan, A. Pintar, Titanate nanotubes as a novel catalyst for removal of toxicity and estrogenicity of bisphenol A in the CWAO process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 12559–12566.
- [46] E. Lam, J.H.T. Luong, Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals, *ACS Catal.* 4 (2014) 3393–3410.
- [47] J. Liu, N.P. Wickramaratne, S.Z. Qiao, M. Jaroniec, Molecular-based design and emerging applications of nanoporous carbon spheres, *Nat. Mater.* 14 (2015) 763–774.
- [48] A. Vallet, G. Ovejero, A. Rodríguez, J.A. Peres, J. García, Ni/MgAlO regeneration for catalytic wet air oxidation of an azo-dye in trickle-bed reaction, *J. Hazard. Mater.* 244 (2013) 46–53.
- [49] S. Iqbal, S.A. Kondrat, D.R. Jones, D.C. Schoenmakers, J.K. Edwards, L. Lu, B.R. Yeo, P.P. Wells, E.K. Gibson, D.J. Morgan, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Ruthenium nanoparticles supported on carbon: an active catalyst for the hydrogenation of lactic acid to 1,2-propanediol, *ACS Catal.* 5 (2015) 5047–5059.
- [50] D.J. Morgan, Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 1072–1079.
- [51] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhong, Z. Favors, F. Zaera, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Hydrogen ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4452–4461.
- [52] M.E. Mutseyekwa, S. Doğan, S. Pırgaloğlu, Ozonation for the removal of bisphenol A, *Water Sci. Technol.* 76 (2017) 2764–2775.
- [53] B. Gözmen, M.A. Oturan, N. Oturan, O. Erbatır, Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3716–3723.
- [54] M. Deborde, S. Rabouan, P. Mazellier, J.P. Duguet, B. Legube, Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution, *Water Res.* 42 (2008) 4299–4308.

PUBLICACIÓN II

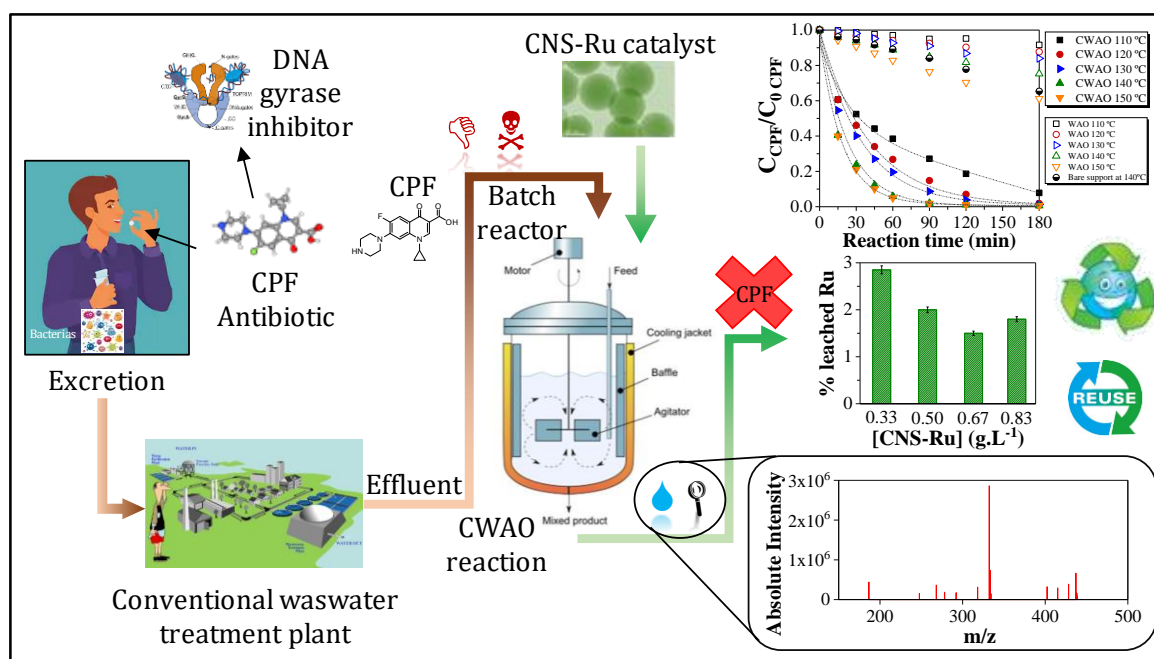
INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH

Highly Efficient Ru Supported on Carbon Nanosphere Nanoparticles for Ciprofloxacin Removal: Effects of Operating Parameters, Degradation Pathways, and Kinetic Study

E. Serra-Pérez, C. Ferronato, A. Giroir-Fendler, S. Álvarez-Torrellas, G. Ovejero,
y J. García

Ind. Eng. Chem. Res., vol. 59, n.º 35, pp. 15515-15530, 2020

Factor de impacto (2019): 3,573



Highly Efficient Ru Supported on Carbon Nanosphere Nanoparticles for Ciprofloxacin Removal: Effects of Operating Parameters, Degradation Pathways, and Kinetic Study

Estrella Serra-Pérez,* Corinne Ferronato, Anne Giroir-Fendler, Silvia Álvarez-Torrellas, Gabriel Ovejero, and Juan García*

Cite This: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 15515–15530

Read Online

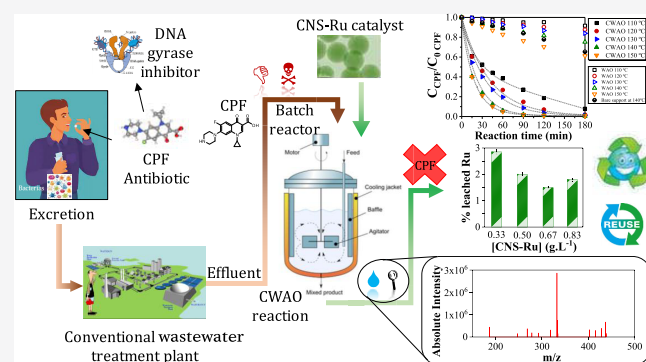
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: In this work, the capability of the catalytic wet air oxidation process (CWAO) using a ruthenium-carbon nanosphere catalyst (CNS-Ru) for the degradation of the widely spread antibiotic ciprofloxacin (CPF) has been investigated. The effect of the operating conditions on oxidative process, as well as different loads of ruthenium in the catalyst (1–10 wt %), reusability of the solid, reaction kinetics, and the pollutant degradation mechanism were investigated. The complete degradation of the pollutant was achieved at only 90 min reaction time within the following operation conditions: 140 °C, 20 bar, $[CPF]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[CNS-Ru] = 0.67 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 2 wt % of ruthenium, and initial pH 7.0. The catalyst was stable and could be successfully reused within three consecutive cycles with no loss of active phase. Two potential kinetic models were used for simulating the kinetic behavior of CPF in noncatalytic and catalytic processes. Finally, a degradation pathway involving 12 compounds was proposed.



1. INTRODUCTION

Ciprofloxacin (1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-quinoline-3-carboxylic acid) is a fluoroquinolone-type antibiotic agent, derived from nalidixic acid, used to treat a number of bacterial infections.^{1–3} It is a compound belonging to the second generation of quinolones group, which has been used since 1987 as a specific inhibitor of the bacterial DNA gyrase.^{3–5} It has broad spectra of antimicrobial activity against both Gram-negative and Gram-positive aerobic organisms such as *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, and *Klebsiella aerogenes*, due to the presence of C-6 fluorine and C-7 piperazine rings in its structure (Figure 1).^{2,5}

Ciprofloxacin (CPF) is one of the most widely used antibiotics for the treatment of a wide range of infections in humans and animals, such as complicated urinary tract infections, bone or joint infections, cystic fibrosis, prostatitis, typhoid, shigellosis, chronic suppurative otitis media, and

epididymo-orchitis caused by susceptible bacteria.⁶ This compound is not regulated nowadays, so the concern about its presence in the aqueous environment has exponentially increased in recent years.

In 2016, 21.9 DDD (defined as daily doses) per 1000 inhabitants per day was the EU population-weighted mean consumption of antibiotics, ranging from 10.4 in the Netherlands to 36.3 in Greece. At the same time, this consumption in the hospital sector was estimated at 2.1 DDD (1.0–2.9, in the Netherlands and Malta, respectively).⁷ In 2018, more than 3000 tons of antibiotics were consumed in Spain, 2064 tons in Italy, 1593 tons in Germany, and 1479 tons in France.⁸ In June 2018, the European Parliament reported that 25 000 people die each year in the EU and 700 000 worldwide due to drug-resistant infections. For this reason, the European Union decided to include the antibiotic ciprofloxacin in the Watch List of 2018.⁹

As it has been reported in the literature, between 30 and 90% of an administered dose of most antibiotics in humans and

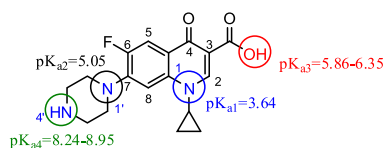


Figure 1. Molecular structure and pK_a values of ciprofloxacin.

Received: May 20, 2020
Revised: August 10, 2020
Accepted: August 17, 2020
Published: August 17, 2020



animals is excreted in the urine as the active substance, depending on the properties and concentrations of the used drug. Thus, the primary source of antibiotics pollution in the environment is the excretion of the incompletely metabolized substances.^{10–12}

For these reasons, discharge of persistent pharmaceutically active compounds in the aquatic water bodies is a major environmental issue. Furthermore, CPF is an ampholytic compound with pK_a values of 6.09 for the carboxylic group (cation), 7.4 for the zwitterionic form, and 8.74 for the piperazinyl ring (anion),^{1,13,14} so it can exist in both acid and basic forms in wastewater matrices. The speciation diagram of the CPF molecule is depicted in the Supporting Information (Figure S1).

Accordingly, due to the high spread of the antibiotics in the water environment, the concern about this issue has increased in recent years, mainly attributed to their high persistence in the effluents of the conventional wastewater treatment plants (WWTP) and their possible introduction in the water cycle.¹⁵ CPF has been found in influents and effluents of WWTP, rivers, and tap water.^{16,17} Maximum CPF concentrations reported in WWTP effluents across the world were $17.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in India, $6.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Australia, $3.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Italy, $1.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Portugal, $1.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in United States, and WWTP in North America.¹⁶ Thus, it can be demonstrated that conventional WWTPs are unable to eliminate this compound within the actual implanted treatments. Studies have shown that ciprofloxacin concentrations ranging from 0.012 to $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ resulted in a decline in the genetic diversity of algal communities.¹⁶ Furthermore, the presence of CPF in water can generate a serious danger to human health due to the appearance of superbacteria.¹⁸ These microorganisms are resistant to nearly all antibiotics and have recently developed due to abuse of antibiotics either because the humans take the expired drugs by pills or in the tap water that it will be the next step in the future if the CPF concentration is not controlled more exhaustively. For this reason, it is completely necessary to add a tertiary treatment in conventional WWTPs or hospital WWTPs principally.

In this context, the development of new and economic strategies for an efficient removal of pharmaceutical compounds is imperative. Advanced oxidation processes (AOPs) are promising technologies for the degradation of many kinds of organic pollutants, achieving their complete mineralization.^{19–24} Some main advantages of these processes can be pointed out, such as simple operation and relatively mild operation conditions. Thus, some authors have studied the degradation of CPF by different advanced processes, e.g., Fenton oxidation, photo-Fenton, ferrous-activated persulfate, and sonolysis. Thus, Gupta and Garg¹⁴ reported a degradation of CPF from a synthetic wastewater of 70% by Fenton oxidation at $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 10$, stoichiometric $[\text{H}_2\text{O}_2]$ of 14.2 mM , and an initial pH of 3.0, in 60 min reaction time. Sun et al.¹¹ were able to completely remove CPF in 45 min by photo-Fenton process under the following conditions: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 4.0, and $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ji et al.¹⁹ have reported a CPF removal percentage of 95.8% in 240 min reaction time by ferrous-activated persulfate process using an initial concentration of $30 \mu\text{M}$ persulfate. By sonolysis treatment, De Bel et al.²⁰ have obtained a 60% of degradation with $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of CPF at 120 min and $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7.0, and 544 kHz. More details of these studies are presented in Table S1 of the Supporting Information.

Among AOPs, wet air oxidation (WAO) and catalytic wet air oxidation (CWAO) processes are attractive technologies for the treatment of industrial and pharmaceutical effluents polluted with organic contaminants. This treatment offers a high versatility and efficiency in the degradation of different nonbiodegradable organic pollutants, using air or oxygen gas as oxidants under moderate to high temperature (below $200 \text{ }^\circ\text{C}$) and pressure (5–50 bar) conditions.^{21,25} Furthermore, the catalytic process (CWAO) improves the degradation of the pollutant, being able to operate at milder conditions in a real-scale scenario.²⁶ Generally, the pollutants are totally oxidized to carbon dioxide, water, short-chain organic acids, and non-hazardous compounds to the environment.²⁷

The main challenge in the development of a catalyst is to provide a high resistance to the deactivation within the catalytic oxidative process. Generally, supported catalysts based on noble metals such as palladium, platinum, ruthenium, rhodium, etc. have proved to be highly efficient in the degradation of some pharmaceutical compounds by CWAO process, showing high stability and neglected leaching of the active phase in the reaction effluent.²⁸

The catalyst support plays a key role on the catalytic activity. Conventional carbon materials, multiwalled carbon nanotubes,²⁹ and mixtures of Al_2O_3 ,³⁰ ZrO_2 ,³¹ TiO_2 , and CeO_2 ,³² with contents of 0.1 and 5 wt % in active phase, are often used. So, from the best of our knowledge, the synthesis of a catalyst based on ruthenium supported on carbon nanospheres for its use in the elimination of the antibiotic ciprofloxacin by CWAO process has not been accomplished yet. In this work, the optimization of the operation parameters (temperature, pressure, catalyst dose, initial pollutant concentration, and solution pH) was carried out. Furthermore, the experimental data were fitted with two kinetic models that take into consideration catalytic and noncatalytic oxidation, influence of pollutant concentration, and pressure in the system. Reusability of the catalyst will be demonstrated by accomplishing three consecutive CWAO reactions. Finally, the detection of 29 reaction intermediate compounds by liquid chromatography–mass spectrometry (LC–MS) allowed us to propose a CPF degradation mechanism.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. Ciprofloxacin (CPF) (CAS no. 85721-33-1) with a purity of more than 98.0% was supplied by Sigma-Aldrich and used directly for the CWAO experiments. More details about the physicochemical properties of the CPF molecule can be found in the Supporting Information (Table S2). All of the used CPF solutions were prepared in ultrapure water.

Powder Pluronic F127, formaldehyde solution (37 wt % in water), resorcinol (99 wt %), $\text{RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, and NaOH were purchased from Sigma-Aldrich. Absolute ethanol was provided by Fischer Chemical, HNO_3 (69.5 wt %) by Carlo Erba, HCl (37 wt %) by Honeywell Fluka, and acetonitrile (ACN) by Fisher Chemical.

2.2. Synthesis of Carbon Nanospheres and Catalyst. The CNS was prepared by mixing resorcinol (R) and formaldehyde in a typical polycondensation reaction in the presence of Pluronic F127, following the method proposed by Zhu et al.³³ Accordingly, after a functionalization step with HNO_3 solution, the CNS-Ru catalyst was prepared by the incipient wetness impregnation method, and the activation of the catalyst was accomplished according to the method described by Serra-Pérez et al.³⁴ The interaction between

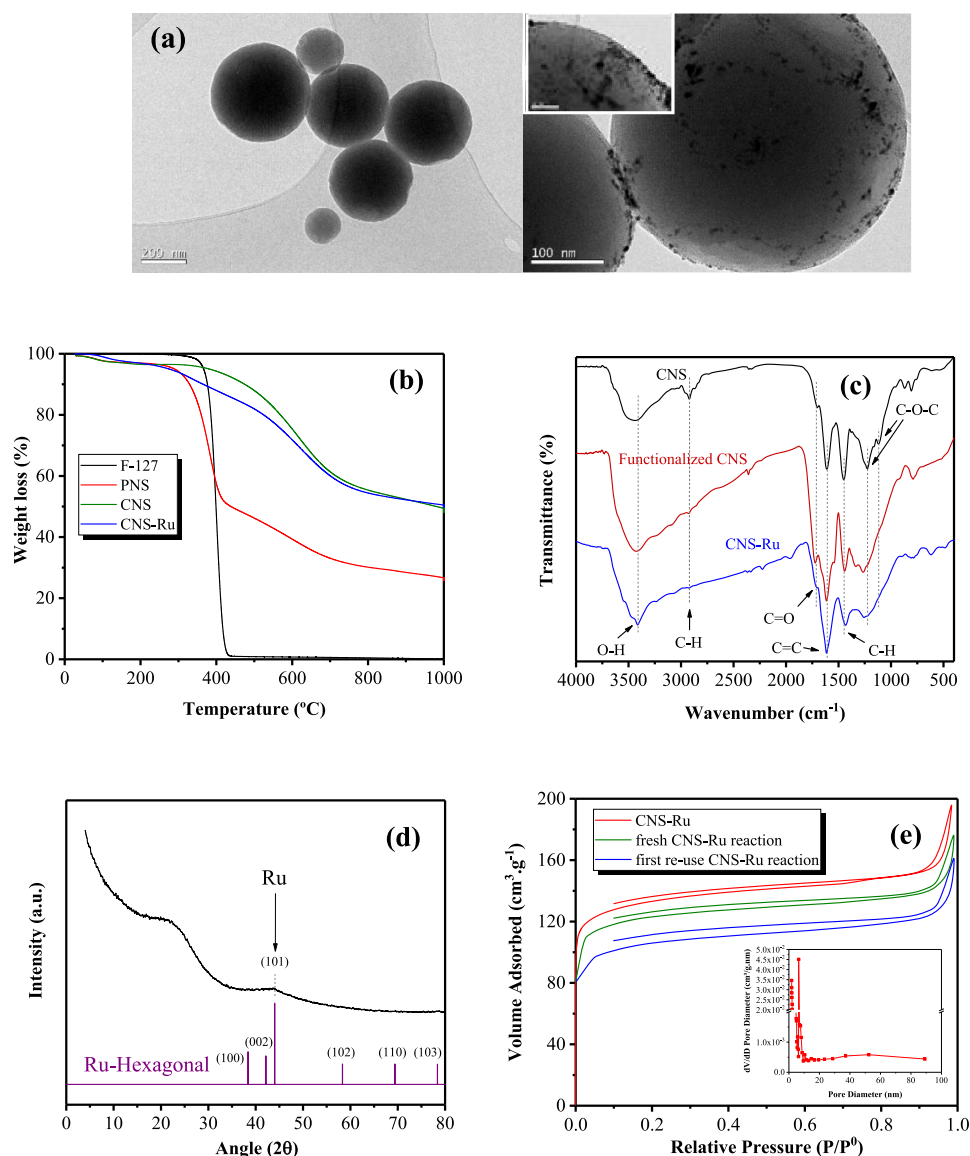


Figure 2. (a) HRTEM micrographs of CNS-Ru catalyst; (b) thermogravimetric analysis of PNS, CNS, and CNS-Ru catalyst; (c) FT-IR spectra of CNS, functionalized CNS, and CNS-Ru catalyst; (d) XRD pattern of Ru and CNS-Ru catalyst; (e) N_2 adsorption–desorption isotherms of the fresh CNS-Ru catalyst and after reuse (inset: pore size distribution (PSD)).

carbon nanospheres and Ru can be established as coordination, since HNO_3 can provide nitrogen for the coordination of metal ions.³⁵

2.3. Support and Catalyst Characterization. X-ray diffraction (XRD) patterns were collected on a D8 Advance diffractometer (Bruker AXS). XRD classic analyses were made from 4 to 80° (2θ), with a 0.020° (2θ) step of measurement and $0.5\text{ s}\cdot\text{step}^{-1}$. The anode was Cu K $\alpha 1+2$ (1.54184 \AA).

The textural properties of both support and catalyst materials were studied in a Micromeritics ASAP 2020 apparatus determining the N_2 adsorption–desorption isotherms at 77 K. In the same way, Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were obtained in a Thermo Nicolet AVATAR 360 spectrophotometer in the range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. The thermogravimetric studies of the solids were carried out in a PerkinElmer STAR 6000 equipment, with a temperature of $30\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, and nitrogen volumetric flow of $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Elemental analyses of the samples were performed in a LECO CHNS-932 equipment with detection limits of 0.53, 2.75, 0.45, and 0.57% for C, H, N, and S, respectively. The leaching of Ru in the reaction effluent was assessed by inductively coupled plasma combined with optical emission spectrometry (ICP-OES) technique (HORIBA Jobin Yvon, ACTIVA equipment) at different wavelengths: 240.27, 245.55, 267.88, and 273.4 nm. Finally, the morphology and the elemental content were studied by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) in a JEOL JEM 2100 microscope ($80\text{--}200\text{ kV}$, 0.23 nm).

2.4. Catalytic Wet Air Oxidation Experiments. All of the WAO and CWAO experiments were carried out in a 300 mL Hastelloy C22 batch reactor equipped with a magnetically driven stirrer set at 1300 rpm to avoid any mass transfer limitations in the liquid phase. The reactor is also provided with an electrical jacket. In a typical run, 150 mL of a CPF solution was loaded into the reactor, with or without catalyst. After purging with nitrogen from the nitrogen bottle to remove any trace of air, the reactor was heated to the desired temperature

while agitator was already working and then, when the reaction temperature was reached, air at high pressure was applied. The first withdrawn sample was taken when the pressure was applied, considered as zero time for the reaction. Then, liquid samples were periodically withdrawn from the reactor, filtered through 0.45 μm polyvinylidene fluoride (PVDF) hydrophilic filters (4 mm, Millex HV) and centrifuged during 5 min for further analysis. After each sample was taken, the pressure in the reactor was adjusted to keep the total pressure constant along the experiment. After 3 h of reaction, the reactor was cooled down and the catalyst was filtered to be recovered and analyzed. The initial pH in some experiments was adjusted using NaOH and HCl solutions. The reaction tests were repeated three times, achieving a 3% experimental error.

Different reaction parameters were varied in the oxidation experiments: temperature (110–150 $^{\circ}\text{C}$), pressure (20–50 bar), catalyst dose (0.33–0.83 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), initial CPF concentration (5–30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), and initial pH (5.0–9.0).

2.5. Sample Analysis. Liquid samples were analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) in a Shimadzu chromatograph using a Zorbax SB-18 column (250 mm \times 4.6 mm; 5 μm). The mobile phase consisted of a mixture of acetonitrile–water (0.1% H_3PO_4) (20:80, v/v %) with a constant flow rate of 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, detection wavelength of 278 nm, and injection volume of 10 μL . ICP-OES equipment was used to analyze the leaching of Ru into the final reaction effluent. The pH was measured at the beginning and at the end of the reaction using a PHM210 MeterLab Tacussel pH meter.

The total carbon (TC) and total nitrogen (TN) concentrations were measured in a Shimadzu TOC- V_{CSH} analyzer coupled with a TN unit (TNM-1). Furthermore, the determination of the intermediate compounds was accomplished in a Shimadzu LC/MS-8030 chromatograph. The used mobile phase was acetonitrile (ACN) and water in a binary gradient starting from 35% ACN with a constant flow rate of 0.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, interface voltage of 4.5 kV, interface current of 0.6 μA , and detector voltage of 2.10 kV. Each measurement lasted 40 min starting with 35–67% ACN in 10 min, changed to 67–95% ACN in 10 min, kept constant in 10 min, then changed to 35% ACN in 5 min, and finally kept constant for 5 min until the end.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Support and Catalyst Characterization. The spherical shape of the catalyst particles was confirmed by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The HRTEM micrographs of the catalyst are depicted in Figure 2a. The observed dark stains in the right image correspond to the ruthenium particles supported on the carbon nanospheres surface. The average crystal size of Ru particles was estimated at 13 nm using the Scherrer equation (eq S1 of the Supporting Information), which is in agreement with the size observed by the HRTEM technique. It is noteworthy to say that the estimation of the particle size by HRTEM is only approximate, since the histogram of the particles has not been carried out. The thermal stability of the solids was evaluated through thermogravimetric analysis (Figure 2b). It could be observed that the thermal decomposition of the template (Pluronic F127) occurred completely at 430 $^{\circ}\text{C}$. After this, the material became porous. The raw material (PNS) with F127 showed less thermal stability than both the pyrolyzed support (CNS) and the catalyst (CNS-Ru). At 1000 $^{\circ}\text{C}$, PNS lost 75% of weight, since total mass percentage losses of 52 and 50% were found for CNS and CNS-

Ru, respectively. Accordingly, in the first stage (from 30 to 250 $^{\circ}\text{C}$), PNS, CNS, and CNS-Ru materials showed the same thermal behavior, losing only 5% of weight. This stage is usually related to the gradual decomposition of F127, water, CO_2 , and HCl, as it has been reported in the literature.³⁶ The different degradation between CNS and CNS-Ru materials between 300 and 700 $^{\circ}\text{C}$ can be attributed to some process involving degradation and/or combustion of the present species. Since RuO_2 degradation starts at temperatures above 1000 $^{\circ}\text{C}$, at these temperatures, oxidation of the carbon support catalyzed by ruthenium oxide can be expected. For this reason, the weight loss is higher for the case of CNS-Ru than the bare support CNS.³⁷

The chemical surface composition of CNS, functionalized CNS, and CNS-Ru solids was studied by FT-IR spectroscopy. The spectra of the three samples are depicted in Figure 2c. As it can be seen, a displacement in the band from 3200 to 3600 cm^{-1} for the support and CNS-Ru, respectively, was observed, due to the functionalization of the carbon support.³⁸ This band is usually associated with the presence of –OH groups, suggesting that the functionalization step increased the –OH groups content on the material surface. More information about the FT-IR spectra of these type of materials can be found elsewhere.³⁴

The X-ray diffraction pattern of the CNS-Ru catalyst can be found in Figure 2d. The XRD spectra of the catalyst have been compared to those of ruthenium, named as ICCD-00–006–0663 (database from the ICCD-PDF-4+ 2019 High Score Plus 4.7). From the results, it could be said that the crystal system is hexagonal. Nevertheless, as the sample of CNS-Ru is with 2 wt % in Ru, the only peak can be identified at $2\theta = 44.01^{\circ}$ that corresponded to the Miller index (101). Thus, a weak peak in the XRD pattern was indicative of both a low percentage of metal and a high dispersion on the surface.³⁹

The N_2 adsorption–desorption isotherms of fresh and reused CNS-Ru catalyst (Figure 2e) can be classified as Type Ib, according to the IUPAC classification.⁴⁰ This type of isotherms is characteristic of microporous solids, with average pore sizes wider than 1 nm, including micro- and mesopores. The type of the hysteresis loop is H4, found in many activated carbons and other nanoporous adsorbents. This type of hysteresis loop shows an initial region of irreversible adsorption in micropores and a subsequent multilayer physisorption and the capillary condensation phenomenon. The fresh catalyst has a specific surface area (determined by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation) of 508 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and a micropore area (calculated using the t-plot method) of 480 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Textural parameters of the fresh and spent CNS-Ru catalysts are presented in Table 1. The pore size distribution of the CNS-Ru catalyst was determined by the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method, as shown in Figure 2e. The calculated mean pore diameter of the CNS-Ru material by the BJH method was estimated at 7.9 nm (Table 1), while the average pore diameter corresponded to 6.4 nm,

Table 1. Textural Parameters of the CNS-Ru Catalyst

sample	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	micropore area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{Micro}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	$D_{\text{avg}}^{\text{b}}$ (nm)
fresh catalyst	508	480	0.201	7.99 ^b
1st reaction	420	309	0.142	2.51
2nd reaction (1st reuse)	362	251	0.115	2.65

^a D_{avg} at adsorption average pore width (4 V/A by BET). ^bBJH adsorption average pore diameter (4 V/A).

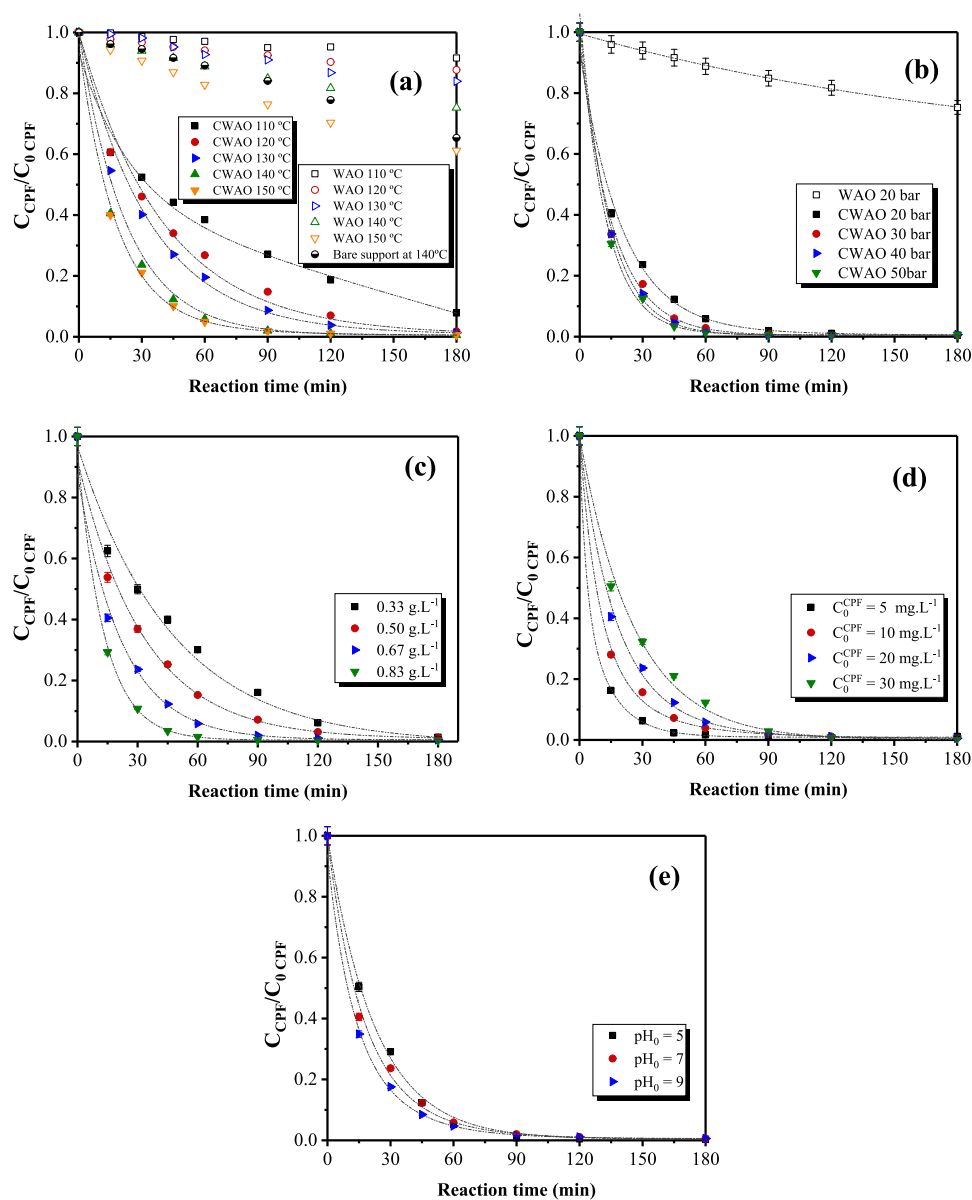


Figure 3. CPF degradation vs reaction time: (a) influence of temperature ($P = 20$ bar, $[CPF]_0 = 20$ mg·L⁻¹, $[CNS-Ru] = 0.67$ g·L⁻¹); (b) influence of total pressure ($T = 140$ °C, $[CPF]_0 = 20$ mg·L⁻¹, $[CNS-Ru] = 0.67$ g·L⁻¹); (c) influence of catalyst dose ($T = 140$ °C, $P = 20$ bar, $[CPF]_0 = 20$ mg·L⁻¹); (d) influence of initial CPF concentration ($T = 140$ °C, $P = 20$ bar, $[CNS-Ru] = 0.67$ g·L⁻¹); and (e) influence of initial pH ($T = 140$ °C, $P = 20$ bar, $[CPF]_0 = 20$ mg·L⁻¹, $[CNS-Ru] = 0.67$ g·L⁻¹).

Table 2. Initial Reaction Rates for CPF Degradation by WAO and CWAO Processes^a

temperature (°C)	$r_{0\text{ WAO}}$ (mmol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2	$r_{0\text{ CWAO}}$ (mmol·L ⁻¹ ·min ⁻¹) ^b	R^2
110	4.1×10^{-5}	0.9943	1.0×10^{-3}	0.9874
120	6.8×10^{-5}	0.9986	1.2×10^{-3}	0.9957
130	5.0×10^{-5}	0.9887	1.4×10^{-3}	0.9927
140	12.6×10^{-5}	0.9985	1.8×10^{-3}	0.9885
150	17.9×10^{-5}	0.9995	1.9×10^{-3}	0.9910

^a110–150 °C, 20 bar, 20 mg·L⁻¹ of CPF, 0.67 g·L⁻¹ of catalyst. ^b $r_{0\text{ CWAO}}$ has not been calculated with the catalyst mass to compare with $r_{0\text{ WAO}}$ in the WAO process.

confirming the microporous nature of the catalyst. It should be noted that both values are very close, the found difference being attributed to the methods by which the values were calculated.

3.2. Effect of Operating Parameters on the Removal of CPF by CWAO. **3.2.1. Influence of Temperature.** The influence of temperature on the oxidative process was studied

and is depicted in Figure 3a, which shows CPF degradation vs reaction time for the catalytic (CWAO) and noncatalytic (WAO) oxidation processes at different temperatures. In this case, the tested conditions were established in a pressure of 20 bar, catalyst dose of 0.67 g·L⁻¹, $[CPF]_0 = 20$ mg·L⁻¹, stirring rate

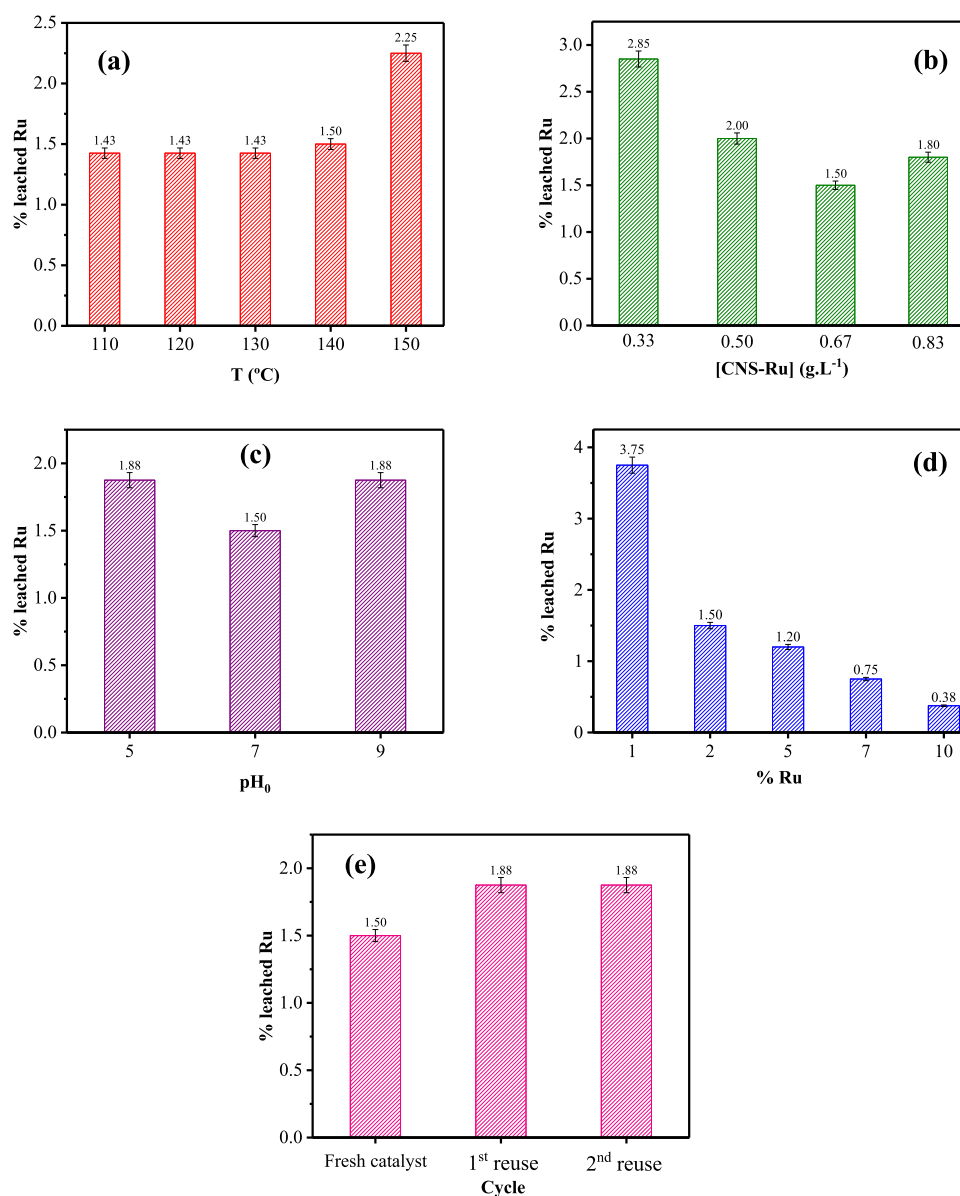


Figure 4. Percentage of leached ruthenium in the final reaction effluent measured at different reaction conditions: (a) influence of temperature ($P = 20$ bar, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); (b) influence of catalyst dose ($T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); (c) influence of initial pH ($T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); (d) influence of the Ru load ($T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$); and (e) influence of the reuse cycle ($T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20$ bar, $[\text{CPF}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$).

of 1300 rpm, and temperature range of 110–150 °C in both WAO and CWAO experiments.

As observed, the reaction temperature has a remarkable effect on CPF degradation. While the removal of CPF in WAO experiments reached only to 40% within 180 min, a complete degradation of CPF was achieved in CWAO experiments for a temperature range of 140–150 °C in only 90 min reaction time. This is in agreement with the value of activation energy of both processes, as calculated in Section 3.5. Thus, the initial reaction rates of WAO and CWAO processes were calculated by fitting the experimental data to a polynomial function, and are presented in Table 2.

As it could be observed, the catalytic process showed higher r_0 values (2-fold of magnitude) than those for WAO reactions for all of the tested temperatures. Meanwhile, an increase in the reaction temperature led to an augmentation in the initial

reaction rate, this influence being more intense in WAO reactions (from 4.1 to 17.9 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, for 110–150 °C, respectively). Generally, an increase in the reaction temperature enhances the production of free radicals within the oxidative reaction, increasing the initial reaction rate. As it has been reported, the increase of temperature also influenced the type of the generated reaction intermediate compounds, mainly the short-chain organic acid fraction.⁴¹

The values of initial reaction rate using units referred to the mass of catalyst are shown in Table S3 of the Supporting Information. As expected, the initial reaction rate increased with temperature (from 0.12 to 0.20 $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}$, for 110–150 °C, respectively).

The leaching of ruthenium was measured by ICP-OES in the final liquid effluent of the reaction (Figure 4a). It could be observed that the leached amount of Ru is slightly higher at 140

°C (1.50%) than the values for lower temperatures (1.42%) since the amount of leached ruthenium at 150 °C is the highest (2.25%). In addition, it is noteworthy to highlight that some of the samples corresponding to 110, 120, and 130 °C tests stayed below the detection limit of the equipment (0.2 mg·L⁻¹). The found values of leached metal are similar to those reported in the literature.^{42–48}

For all of these, the optimum temperature was set at 140 °C; therefore, the bare test was carried out at 140 °C, determining a 35% CPF removal at 180 min (Figure 3a).

3.2.2. Influence of Reaction Pressure. To study the influence of reaction pressure on the oxidative process, several catalytic runs were accomplished at 140 °C, [CPF]₀ = 20 mg·L⁻¹, [CNS-Ru] = 0.67 g·L⁻¹, a stirring rate of 1300 rpm, and total pressure ranging from 20 to 50 bar. As observed in Figure 3b, an increase in the reaction pressure led to a slight increasing in the initial reaction rate, from 0.19 to 0.23 mmol·min⁻¹·g_{Ru}⁻¹ for 20–50 bar (Table S3 of the Supporting Information). This behavior can be attributed to an increase in the dissolved oxygen in the reaction system, generating a higher concentration of free radicals available for the reaction, as it has been established in the literature.⁴⁹ Thus, as expected, the use of the CNS-Ru catalyst allowed us to enhance the CPF removal from 15% for the WAO process to 98% in the CWAO reaction within 90 min of reaction time. Hence, for further experiments, the optimum pressure was set at 20 bar since an increase of this parameter did not substantially improve the CPF degradation.

3.2.3. Influence of Catalyst Dose. Several tests to evaluate the influence of the catalyst dose (0.33–0.83 g·L⁻¹) on the CWAO process were conducted at *T* = 140 °C, *P* = 20 bar, and [CPF]₀ = 20 mg·L⁻¹. As it could be observed in Figure 3c, a higher concentration of catalyst in the reaction medium led to higher CPF degradation rates; in contrast, low initial reaction rate values were obtained as the catalyst dose increased (from 0.22 to 0.18 mmol·min⁻¹·g_{Ru}⁻¹, for 0.33–0.83 g·L⁻¹, respectively). This is in agreement with several findings in the literature, where heterogeneous systems are being catalyzed by a free-radical mechanism.^{42,50}

The optimum selected CNS-Ru catalyst dose was 0.67 g·L⁻¹, obtaining a CPF degradation of 98% within 90 min reaction time. Furthermore, for this catalyst dose, the lowest percentage of leached ruthenium (1.5%) was found (Figure 4b). Similarities with values reported in the literature have been found.^{42–48}

3.2.4. Influence of Initial CPF Concentration. The influence of initial CPF concentration from 5 to 30 mg·L⁻¹ at 140 °C, 20 bar, and 0.67 g·L⁻¹ of CNS-Ru has been studied. The time course of CPF at different tested initial concentrations is shown in Figure 3d, where it can be observed that low concentrations of CPF led to higher degradation rates because there is less reagent content for the same catalyst dose in the reaction medium. However, the trend of the initial reaction rate values for the different tested concentrations was the contrary, that is, the *r*₀ value increased with drug concentration (from 0.06 to 0.24 mmol·min⁻¹·g_{Ru}⁻¹, for 5–30 mg·L⁻¹, respectively) (see Table S3 of the Supporting Information). High initial reaction rates were obtained at higher initial CPF concentrations because, generally, at zero time, the dominating mechanism is the adsorption onto the catalyst surface, as it has been described in the literature.⁵¹ For further studies, an initial CPF concentration of 20 mg·L⁻¹ was selected.

3.2.5. Influence of Solution pH. For the study of the influence of pH on the CWAO reaction, only the most important p*K*_a values of the CPF molecule are considered, e.g., p*K*_a of 6.09 from

the –OH group of the carboxylic acid and p*K*_a of 8.74 from the –NH group from the piperazine ring. Hence, three different initial pH values were tested (5.0, 7.0, and 9.0) under the following reaction conditions: *T* = 140 °C, *P* = 20 bar, [CPF]₀ = 20 mg·L⁻¹, [CNS-Ru] = 0.67 g·L⁻¹. The influence of pH on CWAO reactions can be seen in Figure 3e. Taking into account the speciation diagram of the molecule (Figure S1 in the Supporting Information), for pH 5.0, all groups in the molecule will be protonated; for pH 9.0, all of the groups will be deprotonated; and for pH 7.0, the –OH group will be deprotonated and the –NH group will be protonated, forming a zwitterion species.

As observed, CPF degradation was faster for an initial pH of 9.0, where all of the molecule groups are deprotonated, and slower for pH 5.0, where the drug is in the cationic form. This trend is in accordance with the calculated values of initial reaction rate (*r*₀ = 0.16–0.19 mmol·min⁻¹·g_{Ru}⁻¹ for 5.0–9.0, respectively) (see Table S3 in the Supporting Information).

This fact can be explained with regard to the surface charge of the catalyst. The isoelectric point (p*H*_{IEP}) of CNS-Ru catalyst was measured to be 2.9, so at a solution pH of 5.0, repulsive electrostatic forces between the positively charged catalyst surface and the cationic molecule can be established. Nevertheless, for a 90 min reaction time, the difference in the CPF degradation between the tested initial pH values can be considered as negligible.

Although the degradation reaction rate was slightly higher at pH 9.0, pH 7.0 was selected as the optimum value since the percentage of leaching was found to be the lowest at this pH (1.5%, Figure 4c).

The FT-IR spectra of the reused catalyst at the tested pH values were obtained (Figure S2 of the Supporting Information), where it can be observed that the FT-IR spectra of the solid did not change after the CWAO reaction. Hence, it can be suggested that the solution pH did not change the surface chemistry of the catalyst. In addition, the initial and final pH values were measured to follow the evolution pH within the CWAO reaction (Figure S3 of the Supporting Information). As observed, when CPF degradation was higher, a higher decrease in the pH value was found, as it occurs for WAO and CWAO reactions (Figure S3a,b). Remarkably, pressure is the operation parameter that seems to affect the final pH in the most significant way, obtaining final pH values of 4.99 and 4.00 for 20 and 50 bar, respectively (Figure S3c).

Under optimized conditions, the achieved TOC and TN conversions in WAO reactions were 4.0–8.5 and 0.0–4.2%, respectively, while for the CWAO reactions, mineralization at the end of the reaction (180 min) was found to be 26.4%. Under the previously optimized conditions, the achieved TOC and TN degradation values in WAO reactions were 4.0–8.5 and 0.0–4.2%, respectively, while for the CWAO reactions, a mineralization of 26.4% at the end of the reaction (180 min) was found. The addition of a catalyst slightly improved TOC and TN removal compared to the noncatalytic reactions.⁵² Lima et al. reached approximately 28% of TOC removal after 7 h reaction time using a UV light irradiation/H₂O₂ system. Consequently, the TOC removal efficiency achieved in our work and the literature data on advanced oxidation of CPF are quite similar. Hence, the catalyst has proved to possess an efficient activity for both CPF degradation and organic compounds.

3.3. Effect of Ruthenium Load on the CNS-Ru Catalyst. Different ruthenium contents (1, 2, 5, 7, and 10 wt %) in the

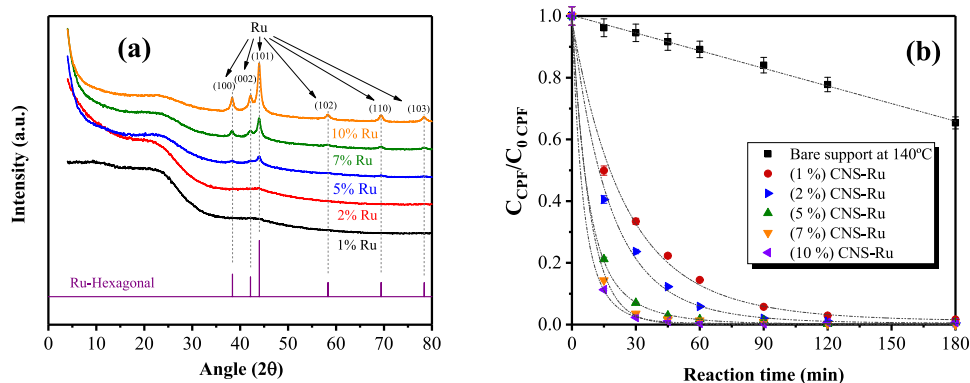


Figure 5. (a) XRD patterns of the CNS-Ru catalyst with different loads of Ru and (b) influence of the load of Ru in the CPF degradation ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$).

CNS-Ru catalyst were tested in CWAQ reactions under the optimized reaction conditions ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$). X-ray diffraction was used to characterize the crystal system in the catalysts, determining both the Miller indices and the crystal average size through the Scherrer equation. All of the XRD patterns were compared to the database from the ICDD-PDF-4⁺ 2019 High Score Plus 4.7. Remarkably, all of the catalysts showed a hexagonal crystal system with a space group $P63/mmc$ and the same Miller indices values as the pattern (Figure 5a). Thus, the Miller indices, d parameter from the Bragg's law, and angle 2θ of ruthenium are presented in Table S4 of the Supporting Information.

The CPF degradation at different loads of ruthenium (1–10 wt %) is depicted in Figure 5b. As it could be observed, an increase in the percentage of Ru led to an increase in the degradation rate, indicating that the active phase plays a key role in the CWAQ reaction. However, 2 wt % Ru was established as the optimum load, since a 98% degradation was obtained within 90 min reaction time. Higher contents of ruthenium did not improve the CPF degradation in a significant way.

In contrast, the lowest quantity of leached ruthenium was obtained for the catalyst with a 10 wt % ruthenium content (Figure 4d).

3.4. Catalyst Reuse and Stability. As it is widely known, a process is affordable to implant industrially if the lifetime of the catalyst is long enough that some cycles can be performed with the same reused catalyst. In this way, the reusability of the catalyst in CPF degradation was tested in three consecutive runs under optimized reaction conditions: $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$. After each reaction, the catalyst was thoroughly washed with ultrapure water and dried overnight in an oven at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. As can be seen in Figure 6, complete degradation of CPF degradation was always achieved in a maximum reaction time of 90 min for the first cycle. Remarkably, it could be observed that the activity of the catalyst increased upon three consecutive runs, observing the total degradation of the pharmaceutical in 25 min reaction time within the third reaction. This might be attributed to a reordering of the active sites in the catalyst along the consecutive CWAQ process, leading to an increase in the catalytic activity of the reused solids.

The fresh and recovered catalysts were analyzed by N_2 physisorption at 77 K (Table 1). Decreases in the specific and microporous surface areas after reaction, from 508 to 362 and from 480 to 251 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, for the third run, were

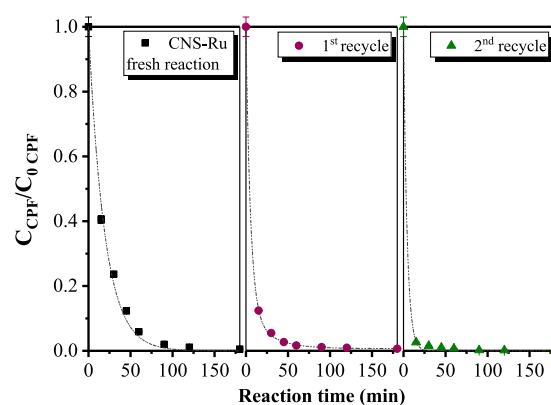


Figure 6. Reuse of CNS-Ru catalyst upon three sequential CWAQ runs for the CPF degradation.

observed. In spite of this reduction, the catalyst showed higher activity in the consecutive runs, indicating that this fact did not trigger the deactivation of the catalyst. In addition, the reused catalyst maintained a N_2 adsorption–desorption isotherm Type Ib and H4-type hysteresis loop (Figure 2e) as the fresh catalyst. Additionally, thermogravimetric analysis revealed that the catalyst was thermally stable after two consecutive cycles, showing a profile similar to the pristine material (Figure S4 of the Supporting Information). FT-IR spectroscopy did not elucidate changes in the surface chemistry of the catalyst (see Figure S5 of the Supporting Information). However, elemental analysis showed that the carbon percentage as a result of the second reaction (first reuse) catalyst was 7–9% lower than those of the other two spent catalysts (Table S5 of the Supporting Information).

Furthermore, Ru leaching was almost negligible after three consecutive reactions (1.87% of initial Ru) (Figure 4e), the values being in accordance with those reported in the literature.^{44,45,47}

3.5. Reaction Kinetics and Activation Energy Determination. **3.5.1. Potential Model Relative to Ciprofloxacin Concentration.** The kinetic study of the reaction that takes place is important for determining the effects of the operating parameters and fundamentally for the reactor design. In this case, the experiments of initial CPF concentration in CWAQ reactions and temperature in WAO and CWAQ reactions were fitted to a potential model with respect to ciprofloxacin concentration, as shown in eq 1.⁵³

$$r = k(T) \cdot C_{\text{CPF}}^a \quad (1)$$

where r ($\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ and $\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ for WAO and CWAO reactions, respectively) is the reaction rate, C_{CPF} ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) is the CPF concentration, and a is the total order of the reaction.

The constant k ($\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^{a-1} \cdot \text{min}^{-1}$ and $\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^a \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ for WAO and CWAO reactions, respectively) can be described as a function of temperature following the Arrhenius equation (eq 2)

$$k = k_0 \cdot e^{(-E_a/R \cdot T)} \quad (2)$$

where k_0 (same units of k) is the preexponential factor, E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) is the activation energy, R is the universal gas constant ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), and T (K) is the reaction temperature.

Some assumptions were made before the fitting: the volume in the reactor is constant; the reaction system is homogeneous in WAO reactions (eq 3) and heterogeneous in CWAO reactions (eq 4).⁵³

$$r_{\text{WAO}} = \frac{R_{\text{CPF}}}{\nu_{\text{CPF}}} = \frac{dn_{\text{CPF}}}{\nu_{\text{CPF}} \cdot V \cdot dt} = \frac{-dC_{\text{CPF}}}{dt} \quad (3)$$

$$r_{\text{CWAO}} = \frac{R_{\text{CPF}}}{\nu_{\text{CPF}}} = \frac{dn_{\text{CPF}}}{\nu_{\text{CPF}} \cdot W \cdot dt} = \frac{V}{W} \left(\frac{-dC_{\text{CPF}}}{dt} \right) \quad (4)$$

In eqs 3 and 4, R_{CPF} is the CPF consumption rate, ν_{CPF} is the stoichiometric CPF coefficient, V is the system volume, and W (g_{Ru}) is the mass of ruthenium in the catalyst.

The integration of eqs 1 and 4 was carried out analytically, and the final expression for the fitting of the CWAO experimental data resulted in a nonlinear equation described in eq 5. The expression for WAO reactions is the same without the term W/V .

$$C_A = \left(C_{A0}^{1-a} - \frac{W}{V} k \cdot t(1-a) \right)^{1/1-a} \quad (5)$$

where C_{A0} and C_A ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) are the CPF concentrations initially and at any time, respectively, k ($\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^{a-1} \cdot \text{min}^{-1}$ and $\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^a \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ for WAO and CWAO reactions, respectively) is the kinetic constant, and t (min) is the reaction time.

The fitting of the experimental data was carried out using Origin 2017 software, with the Levenberg–Marquardt iteration algorithm, and considering the reaction time, initial concentration of CPF, and temperature as independent variables.⁵¹

Apparent activation energy values of 69.7 and 39.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ were obtained for the noncatalytic and catalytic processes, respectively (Table 3). Similar values of 57.1 and 32.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ were previously obtained for the removal of the nonazo dye Basic Yellow 11 by the CWAO process.⁵⁴ A slightly low value (40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) was obtained for the catalytic wet air oxidation of phenol using multiwalled carbon nanotubes as a catalyst.⁵⁵ The reaction order for ciprofloxacin is higher in the WAO reactions than in the CWAO experiments, suggesting that the pharmaceutical concentration has a higher influence in noncatalytic reactions. For both cases, high correlation coefficients ($R^2 = 0.981$ – 0.986) were obtained.

By combining eqs 1 and 2 with the data collected in Table 3, the reaction rate for a noncatalytic reaction can be expressed according to the following expression

Table 3. Results of the Fitting to Equations 1 and 2 for WAO and CWAO Experimental Data

WAO reaction	value
k_0 ($\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^{a-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.6×10^7
E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	69.7 ± 3.5
a	1.87 ± 0.24
R^2	0.986
CWAO reaction	value
k_0 ($\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^a \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	4.8×10^5
E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	39.6 ± 2.9
a	1.11 ± 0.06
R^2	0.981

$$r_{\text{WAO}} = 1.6 \times 10^7 \cdot e^{(-69.7 \pm 3.5/R \cdot T)} \cdot C_{\text{CPF}}^{1.87 \pm 0.24} \quad (6)$$

with C_{CPF} expressed in $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and T in K. The validity of this equation is limited to the operating conditions range used for the fitting of the experimental data ($C_{\text{CPF}} = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 383.15$ – 423.15 K , 20 bar pressure, and $\text{pH}_0 = 7.0$). The fitting between the empirical equation and the experimental data is depicted in Figure S7 (Supporting Information).

Accordingly, for a CWAO process, the reaction rate can be expressed as follows:

$$r_{\text{CWAO}} = 4.8 \times 10^5 \cdot e^{(-39.6 \pm 2.9/R \cdot T)} \cdot C_{\text{CPF}}^{1.11 \pm 0.06} \quad (7)$$

with C_{CPF} in $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and T in K. The validity of the equation is restricted to the tested operation conditions range ($C_{\text{CPF}} = 5$ – $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 383.15$ – 423.15 K , $[\text{CNS-Ru}] = 0.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 20 bar and $\text{pH}_0 = 7.0$). The fitting of the equation to the CWAO experimental data for different initial CPF concentrations and temperatures is depicted in Figure 7a,b, respectively. An initial CPF concentration of $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ gave the best fitting for the model (Figure 7a).

3.5.2. Complex Potential Model. For further insights into the kinetic behavior of the studied catalytic system, a model proposed by Gomes et al.⁵⁶ was tested. The reaction rate proposed by the complex potential model can be described by eq 8

$$r = k(T) \cdot C_{\text{CPF}}^a \cdot P^b \cdot C_{\text{Ru}}^c \quad (8)$$

As same in the previous case, k ($\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^{a+c} \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1-c} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{bar}^{-b}$) is a function of Arrhenius equation (eq 2), CPF concentration is expressed in $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, P (bar) is the total pressure in the system, and C_{Ru} ($\text{g}_{\text{Ru}} \cdot \text{L}^{-1}$) is the concentration of ruthenium in the catalyst.

The integration of eqs 2, 4, and 8 was carried out analytically, and the concentration of CPF can be expressed as follows:

$$C_A = (C_{A0}^{1-a} - k \cdot P^b \cdot C_{\text{Ru}}^c \cdot t(1-a))^{1/1-a} \quad (9)$$

where C_{A0} and C_A ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) are the CPF concentrations initially and at any time, respectively, a is the order of the reaction, k ($\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^{a+c} \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1-c} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{bar}^{-b}$) is the kinetic constant, and t (min) is the reaction time.

In the same way, the fitting of the experimental data was accomplished using Origin 2017 software (the Levenberg–Marquardt iteration algorithm), assuming reaction time, initial CPF concentration, temperature, air pressure, and concentration of Ru as independent variables. The results of this fitting are presented in Table 4, which are in accordance with those obtained by Gomes et al.⁵⁶ A slight difference in the apparent activation energy values obtained for both models was observed,

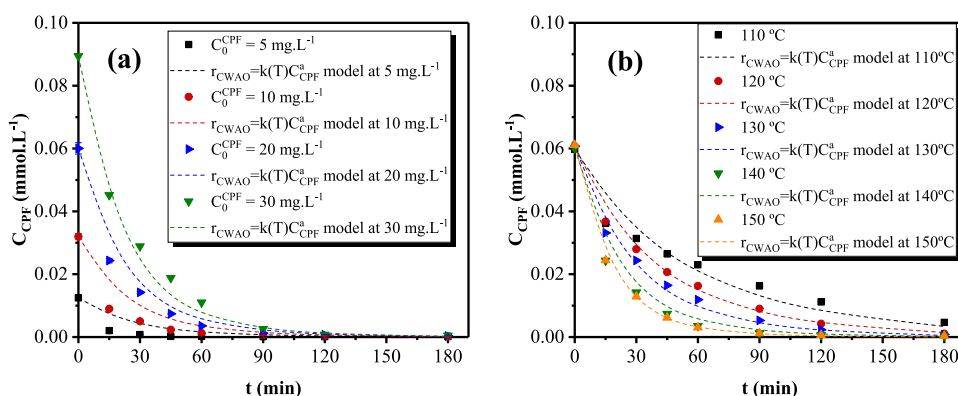


Figure 7. Fitting of the empirical eq 7 to the CWAO experimental data for (a) different initial CPF concentrations ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$) and (b) different temperatures ($[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $P = 20\text{ bar}$, $\text{pH}_0 = 7.0$).

Table 4. Results of the Fitting to Equation 8 for CWAO Experimental Data

variable	value
$k_0\text{ (mmol}^{1-a}\cdot\text{L}^{a+c}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}\cdot\text{c}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{bar}^{-b}\text{)}$	7.1×10^5
$E_a\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	44.6 ± 2.4
a	1.12 ± 0.05
b	0.62 ± 0.09
c	1.15 ± 0.09
R^2	0.985

e.g., 44.6 vs 39.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Figure 8 depicts the simulation of the CWAO experimental data by the complex potential model for the different tested operating parameters, with successful results in all cases.

By combining eq 8 with the parameters presented in Table 4, the reaction rate, in $\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, can be expressed as follows

$$r_{\text{CWAO}} = 7.1 \times 10^5 \cdot e^{(-44.6 \pm 2.4/R \cdot T)} \cdot C_{\text{CPF}}^{1.12 \pm 0.05} \cdot P^{0.62 \pm 0.09} \cdot C_{\text{Ru}}^{1.15 \pm 0.09} \quad (10)$$

with C_{CPF} in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, T in K, P in bar, and C_{Ru} in $\text{g}_{\text{Ru}}\cdot\text{L}^{-1}$. The validity of this equation is limited to the operating conditions range used for the fitting of the experimental data ($C_{0\text{CPF}} = 5\text{--}30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 383.15\text{--}423.15\text{ K}$, $P = 20\text{--}50\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.33\text{--}0.83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and $\text{pH}_0 = 7.0$).

3.6. Degradation Mechanism of CPF by CWAO. With the aim of identifying the intermediate compounds formed

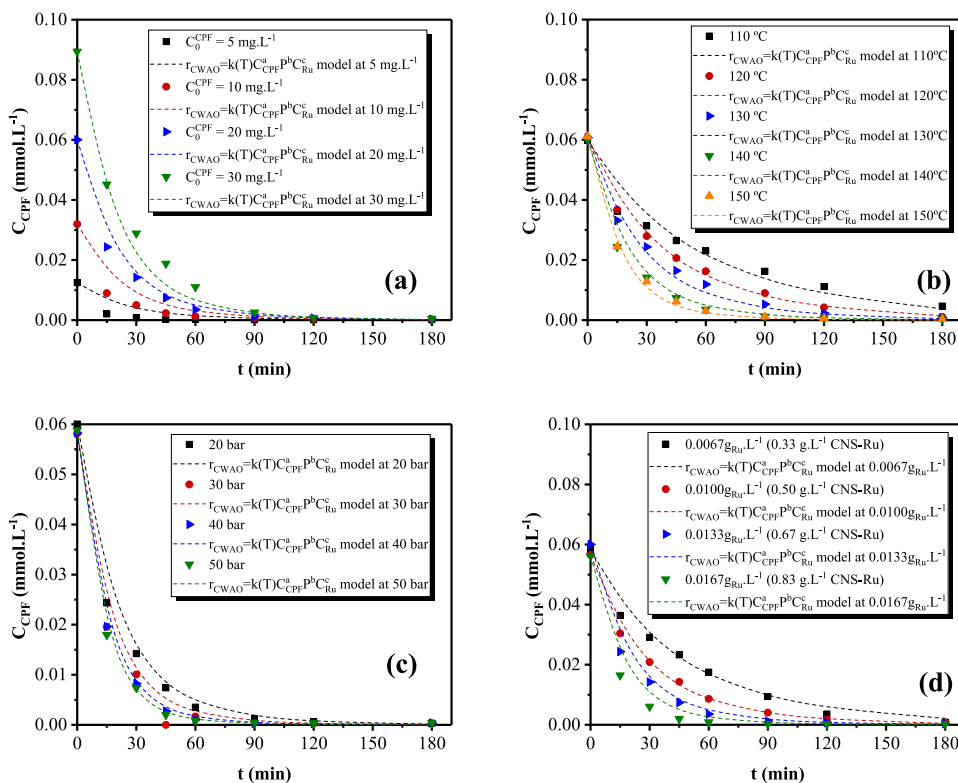
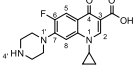
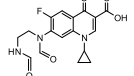
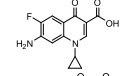
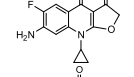
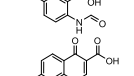
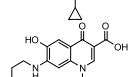
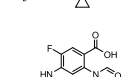
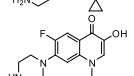
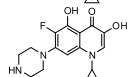
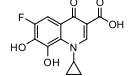
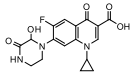
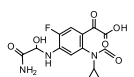
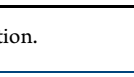


Figure 8. Fitting of eq 10 to the CWAO experimental data for (a) different initial CPF concentrations ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$); (b) different temperatures ($P = 20\text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$); (c) different pressures ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.67\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$); and (d) different catalyst doses ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{CPF}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$).

Table 5. Retention Time, Relative Intensity at 4.5 kV Interface Voltage, Mass Spectra, Molecular Formula, Name and Proposed Structure of CPF Products in Degradation Pathway

Compound	t_R (min) / I_r (%)	$[M+H]^+$ (m/z)	Molecular formula	Name	Proposed structure
CPF	4.20/nd	332	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	ciprofloxacin	
P1	10.01/94	362	C ₁₇ H ₁₆ FN ₃ O ₅	1-cyclopropyl-6-fluoro-7-(N-(2-formamidoethyl)formamido)-4-oxo-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid	
P2	8.90/100	263	C ₁₃ H ₁₁ FN ₂ O ₃	7-amino-1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid	
P3	25.83/64	278	C ₁₄ H ₁₁ FN ₂ O ₃	7-amino-9-cyclopropyl-6-fluorofuro[2,3-b]quinoline-3,4(2H,9H)-dione	
P4	7.80/27	184	C ₈ H ₆ FNO ₃	5-fluoro-2-formamidobenzoic acid	
P5	10.01/97	274	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₅	1-cyclopropyl-7-nitro-4-oxo-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid	
P6	14.91/100	304	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₄	7-(2-aminoethylamino)-1-cyclopropyl-6-hydroxy-4-oxo-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid	
P7	32.7/100	282	C ₁₃ H ₁₆ FN ₃ O ₃	4-(2-aminoethylamino)-2-(N-cyclopropylformamido)-5-fluorobenzoic acid	
P8	14.91/100	304	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₂	1-cyclopropyl-6-fluoro-3-hydroxy-7-(piperazin-1-yl)quinolin-4(1H)-one	
P9	10.01/62	319	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	1-cyclopropyl-6-fluoro-3,5-dihydroxy-7-(piperazin-1-yl)quinolin-4(1H)-one	
P10	27.9/100	280	C ₁₃ H ₁₀ FNO ₅	1-cyclopropyl-6-fluoro-7,8-dihydroxy-4-oxo-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid	
P11	10.01/94	362	C ₁₇ H ₁₆ FN ₃ O ₅	1-cyclopropyl-6-fluoro-7-(2-hydroxy-3-oxopiperazin-1-yl)-4-oxo-1,4-dihydroquinoline-3-carboxylic acid	
P12	10.01/55	340	C ₁₄ H ₁₄ FN ₃ O ₆	2-(4-(2-amino-1-hydroxy-2-oxoethylamino)-2-(N-cyclopropylformamido)-5-fluorophenyl)-2-oxoacetic acid	

^and: not detected at 180 min. ^b I_r : relative intensity at t_R . ^c t_R : retention time in LC-MS after 180 min of reaction.

during the CWAO reaction, a collected sample of the final effluent (180 min reaction time) was analyzed by (+)-ESI-LC-MS, comparing the results with a pattern CPF solution of 20 mg·L⁻¹. Positive-mode operation allowed us to see the CPF ion in the pattern solution with a retention time of 4.20 min, where the highest intensity was obtained ((+)-ESI m/z = 332.05; see Figure S8 in the Supporting Information). In the reaction effluent sample, a (+)-ESI m/z of 332.05 was detected at 17.70 min (Figure S9). However, this m/z value does not correspond to the CPF compound because after 180 min reaction time, the conversion of the compound is complete and because of the different detected retention times. As it has been established, the same compound must have the same retention time in the corresponding mass spectrum of both the pattern solution and reaction sample.⁵⁷ Thus, at 17.70 min elution time, 14 different m/z signals were detected for the collected effluent sample, compared to the 8 observed signals in the CPF pattern solution (Tables S6 and S7 of the Supporting Information). These signals can proceed from different compounds or fragmentations of some of them.

With the aim of proposing a CPF degradation reaction mechanism, relative intensities ranging from 25 to 100 were analyzed at each retention time of the LC-MS, and those structures with m/z between 200 and 365 were only searched, with the exception of 184. Table 5 presents the identified intermediates that are involved in the proposed degradation mechanisms of CPF by CWAO (Figure 9). Additionally, Table S8 of the Supporting Information shows other ions that are not included in the proposed pathway (m/z = 283, 285, 362), possible radicals of the reaction (m/z = 274, 318), and fragmentation ions from CPF (m/z = 229).⁵⁸

In the CPF degradation mechanism depicted in Figure 9, seven degradation pathways have been proposed. Pathway I is the piperazine ring cleavage (P1) caused by the attack of •OH groups in the carbons between position 1' and 4' producing the stepwise oxidative degradation.¹⁹ This is consistent with the order of oxidability of the functional groups (piperazine ring > benzo ring > pyridine ring).⁵⁹ P2 could be formed after the loss of both formaldehydes and the secondary nitrogen, as well as the subsequent oxidation and loss of formaldehyde from amine side

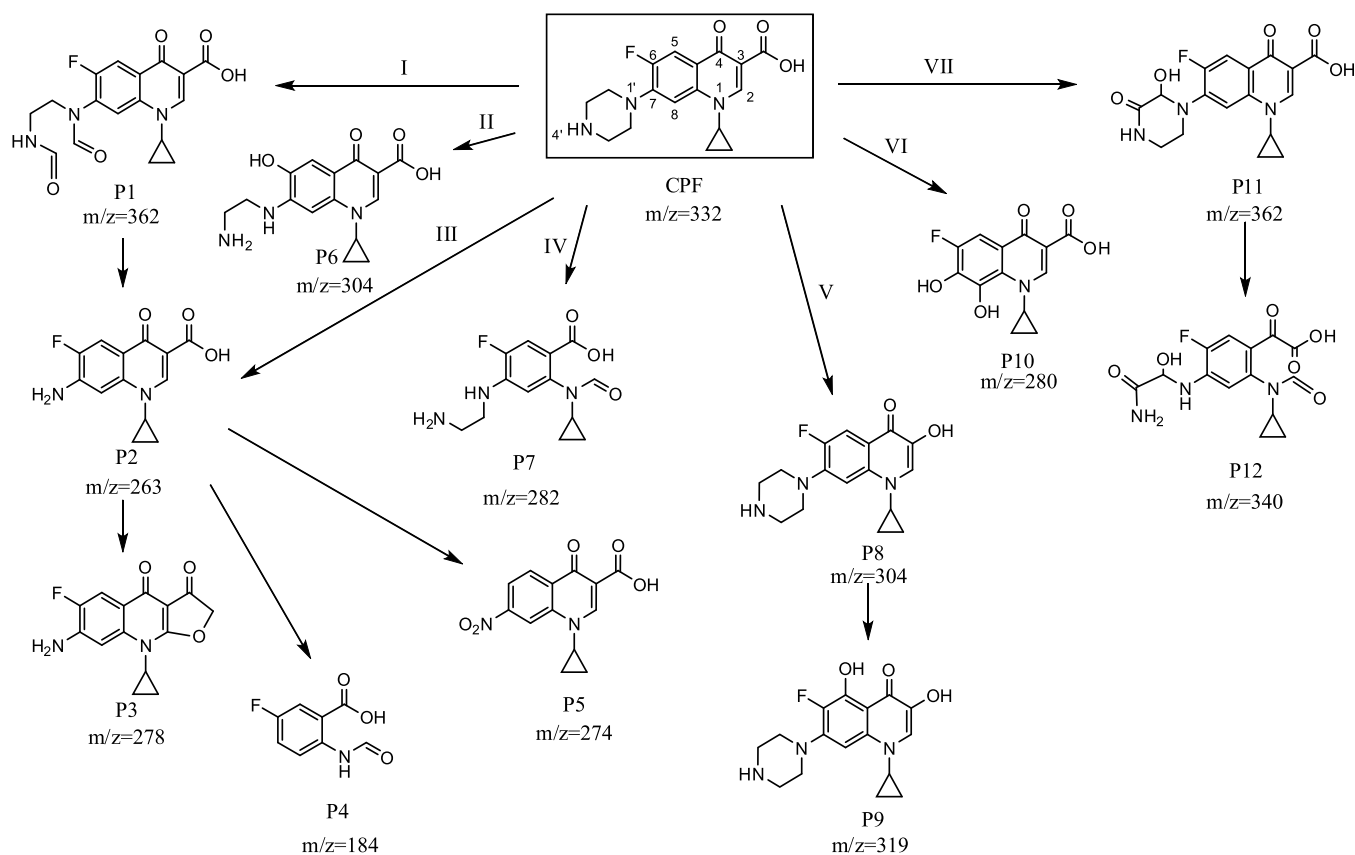


Figure 9. Possible degradation pathways of CPF in CWAO.

chain from P1.¹⁹ From P2, three compounds (P3, P4, and P5) could be formed. All of them would contribute to the partial mineralization of CPF.⁶⁰ A defluorination process could be produced in P2, and further oxidation would lead to P5.⁵⁹ Pathway II shows the piperazine ring cleavage and the F/OH substitution, leading to the product P6.⁶¹ CPF could also generate P2 without the formation of P1 in pathway III. This could be possible through double piperazine moiety degradation from CPF.¹⁴ In pathway IV, CPF could undergo attack of $\cdot\text{OH}$ radicals on the carbon–carbon double bond that are adjacent to the carboxylic acid group. By this attack, the loss of CO twice and a C_2H_2 group P7 can be produced.⁶² P8 can be formed by the decarboxylation and hydroxylation of the CPF molecule in pathway V, and the further hydroxylation in C-5 of P8 would generate P9.^{14,63} In pathway VI, P10 was obtained by the loss of its amine moiety.⁶³ In pathway VII, CPF could undergo the incorporation of a hydroxyl group in the piperazine ring with its subsequent oxidation. P11 could be obtained by the introduction of an oxygen atom in the previous structure. Two losses of CO could lead to an opening in the piperazinyl ring and the destruction of the quinolone moiety, and several oxidations could produce P12.⁶⁴

On the other hand, the radical with $m/z = 318$ from Table S8 of Supporting Information was formed by the dissociation in the piperazine ring and loss of CH_2 . Subsequently, the loss of O and another CH_2 group generates the intermediate $m/z = 274$.⁶⁵

It is not clear which pathway is playing the key role during the CPF degradation by CWAO. However, the strongest intensity in the total ion chromatogram (TIC) in SCAN mode of the sample was found at 10.057 min (Figure S10 of the Supporting Information). Accordingly, this peak can contain several

compounds, as it has been determined in the LC–MS spectrum at 10.01 min (Figure S11 of the Supporting Information). In the proposed degradation pathways, some compounds had a retention time of 10.01 min (Table 5), among which the strongest relative intensity corresponds to $m/z = 274$, followed by $m/z = 362$ and 319. This suggests that pathways I, V, and VII can be the preferential ones in the degradation of CPF by the CWAO process, in accordance with that described by Ji et al.¹⁹ Therefore, pathway I was found in the degradation of CPF by different processes, e.g., photocatalysis, activated peroxymonosulfate oxidation, ferrous-activated persulfate oxidation, as well as photolytic and photocatalytic degradation.^{19,59,60,66}

Electron paramagnetic resonance (EPR) was used to identify $\text{HO}\cdot$ generated by CNS-Ru in the CWAO reaction. 5-Dimethyl-1-pyrroline *N*-oxide (DMPO) was used as a spin trapping agent to form the DMPO adduct in the catalytic system and so identify the $\text{HO}\cdot$ radicals.^{67,68} As illustrated in Figure S12 (Supporting Information), the formation of DMPO-OH signal in CNS-Ru was observed at the beginning of the reaction and after 18 min, indicating that $\text{HO}\cdot$ radicals in CPF removal were rapidly formed at the beginning of the reaction and the radicals were being formed along the reaction in the presence of the catalyst. On the other hand, at least in this study, no other radical signals were detected, such as hydroperoxyl ($\text{HOO}\cdot$) radicals,⁵⁶ suggesting that $\text{HO}\cdot$ was the main active species involved in the removal of CPF.

As a continuation of the above, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies conducted in a previous work³⁴ revealed that ruthenium was in Ru^0 , RuO_2 , and RuOH forms in the catalyst. The peaks found in the XPS spectrum of the spent catalyst showed the development of species containing $-\text{C}-\text{O}-$

and $\text{C}=\text{O}$, such as ether or hydroxyl groups, and ketone carboxylic, anhydride, and lactone groups, respectively, with a much higher content than in the fresh catalyst.

We propose that dissolved O_2 is activated on the CNS-Ru catalyst immersed in the contaminated aqueous phase. The catalytic oxidation process of CPF is carried out in both solid and liquid phases, and the reaction is initiated at the catalyst surface by the radical mechanism, and also being propagated in the liquid phase. As carboxylic acids are more strongly adsorbed than oxygen over noble metals,^{69,70} the better distribution of Ru at the surface of the CNS-Ru catalyst can accelerate the oxygen transfer from gas phase to metal sites.

Finally, it is possible that after treatment, the products obtained in the effluent can be more toxic than the initial compound. In this sense, some authors such as Sarafráz et al.⁷¹ have found that despite the incomplete mineralization of CPF, a considerable reduction in toxicity levels was also obtained, which confirms the high efficiency of the catalyst in the detoxification of CPF in waters. This might be attributed to the high efficiency of the catalytic process in the decomposition of CPF and the generation of simpler intermediates with less toxicity through the oxidation mechanism by hydroxyl radicals. Another work, carried out by Bai et al.,⁷² has evaluated the chronic and acute toxicity values of stable products during CPF oxidation mediated by hydroxyl radicals using several aquatic organisms. According to this study, except one reaction intermediate compound (CPF), the others were found harmless. Therefore, CPF must be carefully eliminated by AOPs using high concentrations of hydroxyl radicals.

Furthermore, pH at the end of the reaction was measured to be decreasing from 7.0 to 4.47 (Figure S3 of the Supporting Information); this result is in accordance with the proposed mechanism because all of the detected final products have acid character.

4. CONCLUSIONS

In summary, CWAO reactions with a ruthenium supported on carbon nanospheres catalyst has proved to be highly efficient in the removal of the antibiotic CPF from aqueous solution. The complete degradation of the pollutant was achieved at only 90 min reaction time using a temperature of 140 °C, pressure of 20 bar, initial CPF concentration of 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, catalyst load of 0.67 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ with a Ru content of 2 wt %, and neutral solution pH (7.0). Accordingly, these operation conditions were selected to obtain minimum Ru leaching. In addition, the CNS-Ru catalyst showed excellent stability upon three sequential runs, with negligible active phase leaching and no changes on the chemical surface of the catalyst after reactions. A potential kinetic model that takes into account the concentration of the pollutant in the reaction and a complex model, involving the total pressure and the concentration of the active phase in the catalyst, successfully fitted both WAO and CWAO experimental data. Additionally, a total of 12 degradation intermediate compounds were detected, allowing us to propose a total of seven possible pathways for the CPF degradation mechanism. The mechanism of CPF degradation takes place mainly with the rupture of the piperazine ring caused by the attack of -OH groups producing stepwise oxidative degradation and, on the other hand, the incorporation of a hydroxyl group in the piperazine ring with its subsequent oxidation. The results of the catalytic tests and the characterization of the reused catalysts after the treatment of CPF proved the ruthenium supported on carbon nanospheres as

efficient catalysts to promote the degradation of pharmaceutical compounds in liquid-phase reactions.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.0c02509>.

Comparison of degradation processes for the removal of CPF (Table S1); physicochemical properties of the CPF molecule (Table S2); Initial reaction rate values for CPF degradation (Table S3); peak list of Miller indices, d parameter from the Bragg's law and angle 2θ (Table S4); elemental analysis of fresh and spent catalysts (Table S5); mass spectrum list of CPF treated by CWAO (Table S6); mass spectrum list of CPF pattern solution (Table S7); mass spectra, retention time, relative intensity at 4.5 kV interface voltage, molecular formula, name, and proposed structure of CPF degradation products, intermediates, and fragmentation patterns (Table S8); speciation diagram of the CPF molecule (Figure S1); FT-IR spectra of CNS-Ru catalyst before and after CWAO reactions at pH_0 5.0, 7.0, and 9.0 (Figure S2); influence of different operation parameters on the evolution pH within the CWAO reaction (Figure S3); TGA spectra of fresh and spent catalysts after second reuse (Figure S4); FT-IR spectra of fresh and spent catalysts after reuse reactions (Figure S5); HRTEM micrographs (Figure S6); simulation of eq 6 kinetic model for different temperatures (Figure S7); mass spectrum of CPF pattern solution (Figure S8); mass spectrum of CPF sample treated by CWAO (Figures S9 and S11); TIC in SCAN mode LC-MS (Figure S10); and EPR spectra of DMPO adducts (Figure S12) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Estrella Serra-Pérez – Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain; Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne, France; orcid.org/0000-0002-7729-4620; Phone: +34-91-394-5207; Email: estrellaserra@ucm.es; Fax: +34-91-394-4114

Juan García – Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain; Email: jgarcia@ucm.es

Authors

Corinne Ferronato – Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne, France

Anne Giroir-Fendler – Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne, France; orcid.org/0000-0002-5150-0588

Silvia Alvarez-Torrellas – Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

Gabriel Ovejero – Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales,

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

Complete contact information is available at:
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.iecr.0c02509>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Claude Bernard Lyon 1 (UCBL1) University, the French National Scientific Research Center (CNRS), the Regional Government of Madrid provided through Project REMTAVARES (S2018/EMT-4341), and the European Social Fund. Estrella Serra-Pérez thanks the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, for a Ph.D. grant (FPU2015/04075).

REFERENCES

- (1) Meng, F.; Wang, Z.; Li, Y. Cure of filament-caused mbr fouling in the presence of antibiotics: taking ciprofloxacin exposure as an example. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 13784–13791.
- (2) Wu, S. S.; Chein, C. Y.; Wen, Y. H. Analysis of ciprofloxacin by a simple high-performance liquid chromatography method. *J. Chromatogr. Sci.* **2008**, *46*, 490–495.
- (3) Vella, J.; Busuttill, F.; Bartolo, N. S.; Sammut, C.; Ferrito, V.; Serracino-Ingloft, A.; Azzopardi, L. M.; LaFerla, G. A simple HPLC-UV method for the determination of ciprofloxacin in human plasma. *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2015**, *989*, 80–85.
- (4) Shi, S.; Fan, Y.; Huang, Y.; Jiang, J.; Zhang, G.; Wang, P. Facile low temperature hydrothermal synthesis of magnetic mesoporous carbon nanocomposite for adsorption removal of ciprofloxacin antibiotics. *Ind. Chem. Eng. Res.* **2013**, *52*, 2604–2612.
- (5) Petchiappan, A.; Chatterji, D. Antibiotic resistance: Current perspectives. *ACS Omega* **2017**, *2*, 7400–7409.
- (6) Sharma, D.; Patel, R. P.; Zaidi, S. T. R.; Sarker, M. M. R.; Lean, Q. Y.; Ming, L. C. Interplay of the quality of ciprofloxacin and antibiotic resistance in developing countries. *Front. Pharmacol.* **2017**, *8*, 1–7.
- (7) European Centre for Disease Prevention and Control. *Summary of the Latest Data on Antibiotic Consumption in the European Union*; ESAC-Net Surveillance Data, 2017; Vol. 19, pp 1–13.
- (8) Spanish Office. *El Parlamento Europeo alerta sobre el abuso de antibióticos, práctica habitual en países como España e Italia*; European Parliament Declaration: Madrid, 2018.
- (9) Decision, E. U. Commission Implementing Decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018. *Off. J. Eur. Union* **2018**, *9*–12.
- (10) Costanzo, S. D.; Murby, J.; Bates, J. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar. Pollut. Bull.* **2005**, *51*, 218–223.
- (11) Sun, S.-P.; Guo, H.-Q.; Ke, Q.; Sun, J.-H.; Shi, S.-H.; Zhang, M.-L.; Zhou, Q. Degradation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-Fenton oxidation process. *Environ. Eng. Sci.* **2009**, *26*, 753–759.
- (12) Qian, D.; Bai, L.; Wang, Y.-S.; Song, F.; Wang, X.-L.; Wang, Y.-Z. A bifunctional alginate-based composite hydrogel with synergistic pollutant adsorption and photocatalytic degradation performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 13133–13144.
- (13) Van Doorslaer, X.; Demeestere, K.; Heynderickx, P. M.; Van Langenhove, H.; Dewulf, J. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. *Appl. Catal., B* **2011**, *101*, 540–547.
- (14) Gupta, A.; Garg, A. Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment. *Chemosphere* **2018**, *193*, 1181–1188.
- (15) Aslan, A.; Cole, Z.; Bhattacharya, A.; Oyibo, O. Presence of antibiotic-resistant *Escherichia coli* in wastewater treatment plant effluents utilized as water reuse for irrigation. *Water* **2018**, *10*, 805–815.
- (16) Balakrishna, K.; Rath, A.; Praveenkumarreddy, Y.; Guruge, K. S.; Subedi, B. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2017**, *137*, 113–120.
- (17) Valcárcel, Y.; González Alonso, S.; Rodríguez-Gil, J. L.; Gil, A.; Catalá, M. Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk. *Chemosphere* **2011**, *84*, 1336–1348.
- (18) Wang, L.; Hu, C.; Shao, L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *Int. J. Nanomedicine* **2017**, *12*, 1227–1249.
- (19) Ji, Y.; Ferronato, C.; Salvador, A.; Yang, X.; Chovelon, J. M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci. Total Environ.* **2014**, *472*, 800–808.
- (20) De Bel, E.; Janssen, C.; De Smet, S.; Van Langenhove, H.; Dewulf, J. Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters. *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 184–189.
- (21) Diaz Taboada, C.; Batista, J.; Pintar, A.; Levec, J. Preparation, characterization and catalytic properties of carbon nanofiber-supported Pt, Pd, Ru monometallic particles in aqueous-phase reactions. *Appl. Catal., B* **2009**, *89*, 375–382.
- (22) Ye, S.; Yana, M.; Tana, X.; Lianga, J.; Zenga, G.; Wua, H.; Songa, B.; Zhoua, C.; Yang, Y.; Wang, H. Facile assembled biochar-based nanocomposite with improved graphitization for efficient photocatalytic activity driven by visible light. *Appl. Catal., B* **2009**, *250*, 78–88.
- (23) Ye, S.; Zeng, G.; Tan, X.; Wu, H.; Liang, J.; Song, B.; Tang, N.; Zhang, P.; Yang, C.; Chen, Q.; Li, X. Nitrogen-doped biochar fiber with graphitization from *Boehmeria nivea* for promoted peroxydisulfate activation and non-radical degradation pathways with enhancing electron transfer. *Appl. Catal., B* **2020**, *269*, No. 118850.
- (24) Ye, S.; Zeng, G.; Wu, H.; Liang, J.; Zhang, C.; Dai, J.; Xiong, W.; Song, B.; Wu, S.; Yu, J. The effects of activated biochar addition on remediation efficiency of cocomposting with contaminated wetland soil. *Resour., Conserv. Recycl.* **2019**, *140*, 278–285.
- (25) Arena, F.; Di Chio, R.; Gumina, B.; Spadaro, L.; Trunfio, G. Recent advances on wet air oxidation catalysts for treatment of industrial wastewaters. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *431*, 101–109.
- (26) Bhoite, G. M.; Vaidya, P. D. Improved biogas generation from biomethanated distillery wastewater by pretreatment with catalytic wet air oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 2698–2704.
- (27) Kaldas, K.; Preegel, G.; Muldma, K.; Lopp, M. Reactivity of aliphatic dicarboxylic acids in wet air oxidation conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 10855–10863.
- (28) Keav, S.; Barbier, J., Jr.; Duprez, D. Deactivation and regeneration of wet air oxidation catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 342–353.
- (29) Benitez, F. J.; Garcia, J.; Acero, J. L.; Real, F. J.; Roldan, G. Non-catalytic and catalytic wet air oxidation of pharmaceuticals in ultra-pure and natural waters. *Process Saf. Environ. Prot.* **2011**, *89*, 334–341.
- (30) Pantelidou, N. A.; Theologides, C. P.; Olympiou, G. G.; Savva, P. G.; Vasquez, M. I.; Costa, C. N. Catalytic removal of pharmaceutical compounds in water medium under an H₂ stream over various metal-supported catalysts: A promising process. *Desalin. Water Treat.* **2015**, *53*, 3363–3370.
- (31) Mikulová, J.; Rossignol, S.; Barbier, J., Jr.; Mesnard, D.; Kappenstein, C.; Duprez, D. Ruthenium and platinum catalysts supported on Ce, Zr, Pr-O mixed oxides prepared by soft chemistry for acetic acid wet air oxidation. *Appl. Catal., B* **2007**, *72*, 1–10.
- (32) Dobrynkin, N. M.; Batygina, M. V.; Noskov, A. S.; Tsyrunnikov, P. G.; Shlyapin, D. A.; Schegolev, V. V.; Astrova, D. A.; Laskin, B. M. Catalysts Ru-CeO₂/Sibunit for catalytic wet air oxidation of aniline and phenol. *Top. Catal.* **2005**, *33*, 1–4.
- (33) Zhu, X.; Wang, S.; Huang, W.; Tian, Y.; Wang, X. Controllable synthesis of mesoporous carbon nanospheres with uniform size by a facile one-pot aqueous strategy under highly acidic conditions. *Carbon* **2016**, *105*, 521–528.

- (34) Serra-Pérez, E.; Álvarez-Torrellas, S.; Águeda, V. I.; Delgado, J. A.; Ovejero, G.; García, J. Insights into the removal of Bisphenol A by catalytic wet air oxidation upon carbon nanospheres-based catalysts: Key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *473*, 726–737.
- (35) Yang, T.; Ling, H.; Lamoniér, J. F.; Jaroniec, M.; Huang, J.; Monteiro, M. J.; Liu, J. A. Synthetic strategy for carbon nanospheres impregnated with highly monodispersed metal nanoparticles. *NPG Asia Mater.* **2016**, *8*, 1–7.
- (36) Wang, X.; Liang, C.; Dai, S. Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with high thermal stability by self-assembly of resorcinol-formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions. *Langmuir* **2008**, *24*, 7500–7505.
- (37) Panić, V.; Vidaković, T.; Gojković, S.; Dekanski, A.; Milonjić, S.; Nikolić, B. The properties of carbon-supported hydrous ruthenium oxide obtained from RuO_xH_y sol. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3805–3813.
- (38) Reyes-Rodríguez, J. L.; Sathish-Kumar, K.; Solorza-Feria, O. Synthesis and functionalization of green carbon as a Pt catalyst support for the oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 17253–17263.
- (39) Zhang, H.; Li, W.; Jin, Y.; Sheng, W.; Hu, M.; Wang, X.; Zhang, J. Ru-Co(III)-Cu(II)/SAC catalyst for acetylene hydrochlorination. *Appl. Catal., B* **2016**, *189*, 56–64.
- (40) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- (41) Martín-Hernández, M.; Carrera, J.; Suárez-Ojeda, M. E.; Besson, M.; Descorme, C. Catalytic wet air oxidation of a high strength *p*-nitrophenol wastewater over Ru and Pt catalysts: Influence of the reaction conditions on biodegradability enhancement. *Appl. Catal., B* **2012**, *123–124*, 141–150.
- (42) Santos, A.; Barroso, E.; García-Ochoa, F. Overall rate of aqueous-phase catalytic oxidation of phenol: pH and catalyst loading influences. *Catal. Today* **1999**, *48*, 109–117.
- (43) Santos, A.; Yustos, P.; Quintanilla, A.; Ruiz, G.; García-Ochoa, F. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: Causes and effects. *Appl. Catal., B* **2005**, *61*, 323–333.
- (44) Levec, J.; Pintar, A. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catal. Today* **2007**, *124*, 172–184.
- (45) Pintar, A.; Batista, J.; Tišler, T. Catalytic wet-air oxidation of aqueous solutions of formic acid, acetic acid and phenol in a continuous-flow trickle-bed reactor over Ru/TiO₂ catalysts. *Appl. Catal., B* **2008**, *84*, 30–41.
- (46) Arena, F.; Italiano, C.; Raneri, A.; Saja, C. Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts. *Appl. Catal., B* **2010**, *99*, 321–328.
- (47) Besson, M.; Descorme, C.; Bernardi, M.; Gallezot, P.; Di Gregorio, F.; Grosjean, N.; Pham Minh, D.; Pintar, A. Supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters and sewage sludges. *Environ. Technol.* **2010**, *31*, 1441–1447.
- (48) Zhang, Y.; Zhou, Y.; Wang, Q.; Shi, J.; Peng, C.; He, L.; Shi, L. Manipulating catalytic activity and durability of Pt-modified Cu-Fe-La/ γ -Al₂O₃ ternary catalyst for catalytic wet air oxidation: effect of calcination temperature. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 547–556.
- (49) Lin, S. S.; Chang, D. J.; Wang, C. H.; Chen, C. C. Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO₂ catalyst—Effect of reaction conditions. *Water Res.* **2003**, *37*, 793–800.
- (50) Gomes, H. T.; Serp, P.; Kalck, P.; Figueiredo, J. L.; Faria, J. L. Carbon supported platinum catalysts for catalytic wet air oxidation of refractory carboxylic acids. *Top. Catal.* **2005**, *33*, 59–68.
- (51) Ovejero, G.; Rodríguez, A.; Vallet, A.; García, J. Catalytic wet air oxidation of a non-azo dye with Ni/MgAlO catalyst. *Chem. Eng. J.* **2013**, *215–216*, 168–173.
- (52) Lima, V. B.; Goulart, L. A.; Rocha, R. S.; Steter, J. R.; Lanza, M. R. V. Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide. *Chemosphere* **2020**, *47*, No. 125807.
- (53) Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, 1999.
- (54) Kung, M. C.; Ye, J.; Kung, H. H. 110th Anniversary: A perspective on catalytic oxidative processes for sustainable water remediation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 17325–17337.
- (55) Yang, S.; Sun, Y.; Yang, H.; Wan, J. Catalytic wet air oxidation of phenol, nitrobenzene and aniline over the multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as catalysts. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2015**, *9*, 436–443.
- (56) Gomes, H. T.; Figueiredo, J. L.; Faria, J. L.; Serp, P.; Kalck, P. Carbon-supported iridium catalysts in the catalytic wet air oxidation of carboxylic acids: Kinetics and mechanistic interpretation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182–183*, 47–60.
- (57) Gross, J. H. *Mass Spectrometry*; Springer: New York, 2004.
- (58) Haddad, T.; Kümmerer, K. Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug Ciprofloxacin with liquid chromatography-tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap. *Chemosphere* **2014**, *115*, 40–46.
- (59) Deng, J.; Ge, Y.; Tan, C.; Wang, H.; Li, Q.; Zhou, S.; Zhang, K. Degradation of ciprofloxacin using α -MnO₂ activated peroxymonosulfate process: Effect of water constituents, degradation intermediates and toxicity evaluation. *Chem. Eng. J.* **2017**, *330*, 1390–1400.
- (60) Gan, Y.; Zhang, M.; Xiong, J.; Zhu, J.; Li, W.; Zhang, C.; Cheng, G. Impact of Cu particles on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous Cu@TiO₂ hybrid towards ciprofloxacin antibiotic removal. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2019**, *96*, 229–242.
- (61) Li, J.; Pan, L.; Yu, G.; Xie, S.; Li, C.; Lai, D.; Li, Z.; You, F.; Wang, Y. The synthesis of heterogeneous Fenton-like catalyst using sewage sludge biochar and its application for ciprofloxacin degradation. *Sci. Total Environ.* **2019**, *654*, 1284–1292.
- (62) Liu, C.; Nanaboina, V.; Korshin, G. V.; Jiang, W. Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater. *Water Res.* **2012**, *46*, 5235–5246.
- (63) Wetzstein, H. G.; Stadler, M.; Tichy, H. V.; Dalhoff, A.; Karl, W. Degradation of ciprofloxacin by basidiomycetes and identification of metabolites generated by the brown rot fungus *Gloeophyllum striatum*. *Appl. Environ. Microbiol.* **1999**, *65*, 1556–1563.
- (64) Zhang, L.; Tu, J.; Lyu, L.; Hu, C. Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin over Ce-doped OMS-2 microspheres. *Appl. Catal., B* **2016**, *181*, 561–569.
- (65) Liu, X.; Yan, Y.; Da, Z.; Shi, W.; Ma, C.; Lv, P.; Tang, Y.; Yao, G.; Wu, Y.; Huo, P.; Yan, Y. Significantly enhanced photocatalytic performance of CdS coupled WO₃ nanosheets and the mechanism study. *Chem. Eng. J.* **2014**, *241*, 243–250.
- (66) Salma, A.; Thoröe-Boveleth, S.; Schmidt, T. C.; Tuerk, J. Dependence of transformation product formation on pH during photolytic and photocatalytic degradation of ciprofloxacin. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *313*, 49–59.
- (67) Rokhina, E. V.; Golovina, E. A.; van As, H.; Virkutyte, J. ESR ST study of hydroxyl radical generation in wet peroxide system catalysed by heterogeneous ruthenium. *Chemosphere* **2009**, *77*, 148–150.
- (68) Bhargava, S. K.; Tardio, J.; Prasad, J.; Föger, K.; Akolekar, D. B.; Grocott, S. C. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1221–1258.
- (69) Barbier, J., Jr.; Delanoë, F.; Jabouille, F.; Duprez, D.; Blanchard, G.; Isnard, P. Total oxidation of acetic acid in aqueous solutions over noble metal catalysts. *J. Catal.* **1998**, *177*, 378–385.
- (70) Béziat, J. C.; Besson, M.; Gallezot, P.; Juif, S.; Durécu, S. Catalytic wet air oxidation of wastewaters. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *110*, 615–622.
- (71) Sarafraz, M.; Sadeghi, M.; Yazdanbakhsh, A.; Amini, M. M.; Sadani, M.; Eslami, A. Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin by black Ti₃⁺/N-TiO₂ under visible LED light irradiation:

Kinetic, energy consumption, degradation pathway, and toxicity assessment. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *137*, 261–272.

(72) Bai, F.-Y.; Ni, S.; Tang, Y.-Z.; Pan, X. M.; Zhao, Z. Ciprofloxacin transformation in aqueous environments: Mechanism, kinetics, and toxicity assessment during $\cdot\text{OH}$ -mediated oxidation. *Sci. Total Environ.* **2020**, *699*, No. 134190.

PUBLICACIÓN III

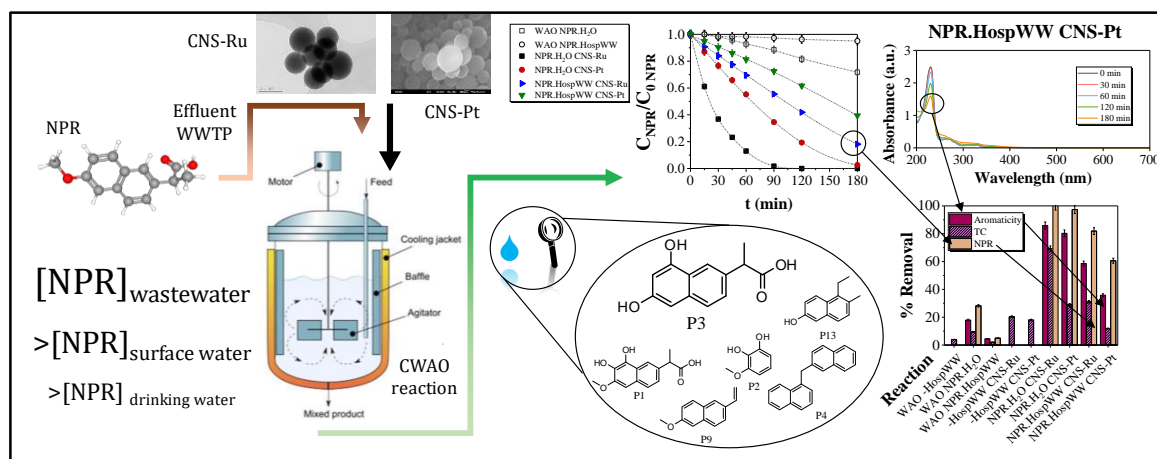
SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY

Effective removal of naproxen from aqueous solutions by CWAO process using noble metals supported on carbon nanospheres catalysts

E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, V. Ismael Águeda, M. Larriba, G. Ovejero,
y J. García

Sep. Purif. Technol., vol. 259, p. 118084, 2021

Factor de impacto (2019): 5,774





Effective removal of naproxen from aqueous solutions by CWAO process using noble metals supported on carbon nanospheres catalysts

Estrella Serra-Pérez^{*}, Silvia Álvarez-Torrellas, V. Ismael Águeda, Marcos Larriba, Gabriel Ovejero, Juan García^{*}

Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Catalytic wet air oxidation
Degradation mechanism
Pharmaceutical removal
Proof of concept
Ruthenium catalyst

ABSTRACT

In this research the technical feasibility of catalytic wet air oxidation reactions (CWAO) with a novel ruthenium supported onto carbon nanospheres (CNS-Ru) catalyst for the degradation of a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID), naproxen (NPR), has been tested. The operating conditions of the reaction, the different loads of ruthenium in the catalyst, the reuse of the material, the reaction kinetics and the degradation mechanism of the pollutant were studied. The complete degradation of the compound was reached in one cycle at the following conditions: 130 °C, 20 bar, $[NPR]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[CNS-Ru] = 0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 2%wt. of ruthenium and an initial pH of 7.0. At these conditions, the efficiency for the pollutant degradation of a platinum-based catalyst (CNS-Pt) as well as its reusability were also tested. In this sense, better results regarding to the NPR degradation were obtained with the CNS-Ru material. Nevertheless, both catalysts could be considered stable after 4 consecutive runs. Furthermore, two potential kinetic models were investigated in order to simulate the degradation of NPR in both WAO and CWAO processes. Thus, the detection of 13 reaction compounds allowed to propose a degradation mechanism for NPR by CWAO. The efficiency of both catalysts was tested in a real hospital wastewater matrix; it was also proved that the NPR degradation decreased in comparison to that one found for the ultrapure water solutions, and that CNS-Ru catalyst achieved a higher pollutant degradation rather than that obtained for CNS-Pt catalyst.

1. Introduction

Naproxen (NPR), is a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) advocated for use in painful and inflammatory rheumatic and certain no rheumatic conditions [1]. As it has been reported in the literature, about 95% of the drug is excreted in the urine principally as unaltered naproxen and less than 1% as 6-o-desmethyl-naproxen or its conjugated compound [2]. In addition, NPR has a pK_a value of 4.15 for the carboxylic group, so it can exist in a deprotonated form (anion), depending on the solution pH [3].

It is usual to find it in the influents and effluents from wastewater treatment plants (WWTPs) in Europe, North America and Asia. NPR is present in surface water (rivers, lakes, streams, estuaries, among others), groundwater, wastewater, seawater and even in drinking water, at concentrations ranging from 10^{-1} to $10^5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [4,5]. NPR has been registered in concentrations from 1.7 to $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in influents of WWTPs and from 20 up to $3500 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ in the effluents of WWTPs in

North America and in untreated urban wastewater in Malé (Africa) ($17.8 \text{ g}\cdot\text{day}^{-1}$) [6–9]. More details about the NPR concentration found in several kinds of wastewater all over the world can be found in Table S1 of the Supplementary Material. The discharge of this type of NSAID active compounds in the aquatic water bodies is a major environmental issue.

Conventional wastewater treatment methods are not effective for the total degradation and mineralization of NPR [10]. So, it is necessary the use of some more specific processes for its degradation. In this sense, the Advanced Oxidation Processes (AOPs) have gained recognition as a promising approach towards the removing of recalcitrant organic pollutants in water, such as pharmaceutical compounds. The removal of NPR from aqueous matrices has been studied by numerous methods including photocatalysis, ozonation, thermal persulfate oxidation and heterogeneous Fenton processes (Table 1). Gao et al. [3] achieved the complete degradation of NPR by a photolysis process using an irradiation power of $261 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 10 mM phosphate buffer, $[\text{chlorine}]_0 =$

^{*} Corresponding author.

E-mail addresses: estrellaserra@ucm.es (E. Serra-Pérez), jgarciar@ucm.es (J. García).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118084>

Received 14 August 2020; Received in revised form 30 October 2020; Accepted 15 November 2020

Available online 1 December 2020

1383-5866/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

250 μM , $\text{pH} = 7$ and an initial concentration of NPR of 25 μM . On the other hand, Aguilar et al. [11] performed the NPR degradation by ozonation using NiO and the presence of ethanol. The authors obtained a 98% of NPR degradation in 15 min for an initial NPR concentration of 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{O}_3] = 5.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $[\text{NiO}] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Benítez et al. [12] achieved a conversion of 96.7% in 30 min with 0.025 g of platinum supported onto carbon nanotubes at 140 °C and 20 bar.

Among AOPs, WAO and CWAO (wet air and catalytic wet air oxidation) processes also produce hydroxyl radicals and CWAO offers to operate at milder conditions rather than WAO and the possibility to degrade industrial or pharmaceutical effluents with presence of organic compounds, such as emerging pollutants. The main challenge of this oxidative technology has been to find a catalyst that has resistance to the deactivation during CWAO reactions. The support is as important as the right active phase because it provides the anchorage for the noble metal avoiding the possible metal leaching during the heterogeneous catalysis process. In this sense, some of the most common used supports are: CeO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , activated carbon (AC), carbon nanotubes (CNT), carbon nanofibers (CNF) and carbon nanospheres (CNS) [13]. In the case of CNS can provide greater pore accessibility and faster molecular diffusion/transfer, which are of very importance in carbon-based processes.

Therefore, the present work aims to get insights into the NPR removal by CWAO using ruthenium and platinum supported on carbon nanospheres as catalysts. From our knowledge, CWAO process using carbon nanospheres (CNS) as catalytic support to eliminate NPR has not been approached yet. Thus, the present work has been structured in 8 main stages: the catalyst synthesis and its characterization, the optimization of the operation parameters for CNS-Ru catalyst, the optimization of the load of Ru in CNS-Ru catalyst, the reusability of the CNS-Ru catalyst, the proposal of two kinetic models to determine the NPR reaction rate for the CNS-Ru catalyst, the suggestion of a degradation mechanism of NPR by CWAO with CNS-Ru catalyst, the test of a CNS-Pt catalyst and finally, as a proof of concept, the treatment of the pharmaceutical wastewater spiked with NPR.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Naproxen (NPR) (CAS no. 26159-34-2) was supplied by Sigma Aldrich and used directly unmodified in the experiments. NPR solutions were prepared in ultrapure water, except for the experiments with the real hospital wastewater effluent.

Powder Pluronic F127, formaldehyde solution (37% wt. in water), resorcinol (99% wt.), NaOH, $\text{RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 were provided by Sigma Aldrich. Absolute ethanol and acetonitrile were

purchased by Fischer Chemical, HNO_3 solution (69.5% wt.) was supplied by Carlo Erba and HCl solution (37% wt.) by Honeywell Fluka. Multi-walled carbon nanotubes (MWNT-L-P) was provided by Sun Nanotech Co Ltd with a purity higher than 90% and a diameter range between 10 and 30 nm.

2.2. Synthesis of carbon nanospheres and catalyst

The synthesis of the carbon nanospheres (CNS) was prepared by mixing resorcinol and formaldehyde in a polycondensation reaction with the presence of Pluronic F127 as a template. The synthesis of the CNS-Ru and CNS-Pt catalysts was accomplished by incipient wetness impregnation method and the subsequent thermal activation according to the methods described by Serra-Pérez et al. [20]. Both catalysts were prepared with a content of 2% in weight of the noble metal, except for the testing of Ru loads in the catalyst. Multi-walled carbon nanotubes were only tested with ruthenium as active phase (MWNT-Ru). The steps to obtain the new catalyst were as follows: functionalization, impregnation and activation, following the same synthesis method used with carbon nanospheres. The content of Ru was also of 2% in this support in order to compare the experimental results.

2.3. Support and catalysts characterization

In order to obtain the thermogravimetric curves of the materials, a Perkin Elmer STAR 6000 thermal analyser was used from 30 °C to 1000 °C of temperature, with a heating ramp of 10 °C \cdot min⁻¹ and a volumetric flow rate of 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of N_2 . Fourier-transformed infrared (FT-IR) spectra were obtained in a Nicolet iS50 with ATR SpectraTech Performer in the range of 400–4000 cm^{-1} . The maximum resolution was of 0.09 cm^{-1} and the measurement surface is 2 mm of diameter. ATR-FTIR method was selected because it eliminated the interferences of humidity that the KBr pellet can take when made by the traditional method.

XRD patterns were collected in a Siemens D501 diffractometer. XRD classic analyses were made from 5 to 100° (2 θ), with a 0.105° (2Theta) step of measurement and 1.0 s \cdot step⁻¹. The scan mode was continuous; it was used a fixed anti-scattering slit of 5.70 mm in the diffracted beam and a fixed divergent slit of 0.25° in the incident beam. The anode was Cu and different wavelengths were emitted: K alpha1 (1.540598 Å), K alpha 2 (1.544426 Å) and K beta (1.392250 Å). The textural properties of both support and catalysts were studied in a Micromeritics ASAP 2020 apparatus, obtaining N_2 adsorption–desorption isotherms of the materials. The metallic dispersion was determined from the H_2 chemisorption isotherms. Prior to the chemisorption measurements, catalyst samples were reduced “in situ” at 673 K for 2 h under hydrogen and outgassed at the same temperature for 1 h.

The morphology of the materials was analysed using a high

Table 1
Comparison of treatment processes for the removal of NPR.

Process	Ref.	Year	C_0 NPR ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Degradation (%)	Reaction time (min)	Conditions
Photocatalysis	[14]	2018	500	87	30	Catalyst: Fe_3O_4 @PPY (polypyrrole)-NiS, $\text{pH} = 7$, visible light irradiation
UV/chlorine photolysis process	[3]	2017	25 μM	100	30	Irradiation: 261 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 10 mM phosphate buffer, $[\text{chlorine}]_0 = 250 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 7$
UV/VUV photolysis	[15]	2013	10^{-4} M	100	8	UV (254 nm)/VUV (vacuum ultraviolet-185 nm)
H_2O_2 photocatalysis	[16]	2019	0.5	100	180	Lamp power: 500 W, $\text{UV}_{\lambda < 420\text{nm}}$, $\text{IR}_{\lambda > 800\text{nm}}$, catalyst: [titanate nanomaterial] = 1.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7$
TiO_2 photocatalysis	[17]	2015	30	100	15	$[\text{TiO}_2] = 0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
Ozonation with NiO	[11]	2019	20	98	15	O_3 -NiO, $[\text{O}_3] = 5.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{NiO}] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ethanol, $\text{pH}_0 = 5$
Thermal persulfate oxidation	[18]	2015	50 μM	100	60	$[\text{persulfate}]_0 = 1.0 \text{ mM}$, $[\text{phosphate buffer}] = 50 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 7.5$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$
Heterogeneous Fenton	[19]	2019	10^{-5} M	100	60	Catalyst: nanoparticles of iron oxyhydroxides (MGO), $[\text{MGO}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$
CWAO with CNT	[12]	2011	100	96.7	30	0.025 g Pt/CNT, 140 °C and 20 bar
CWAO with CNS	This work	2020	20	100	90	$[\text{CNS}] = 0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $\text{pH}_0 = \text{natural}$

resolution transmission electron microscope (HRTEM), specifically, a JEOL JEM 2100 (80–200 kV, 0.25 nm of resolution) for the CNS-Ru catalyst and scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM 6335F with 1–15 kV, 1.5–5.0 nm of resolution) for CNS-Pt catalyst. Finally, the elemental analyses of the samples were performed in a LECO CHNS-932 equipment with a detection limit of 0.53, 2.75, 0.45 and 0.57% for C, H, N and S, respectively.

2.4. Characterization of the hospital wastewater effluent

The hospital wastewater effluent (HospWW) was directly collected from the water discharge of a hospital located in Madrid (Spain). Sampling campaign was carried out between 20th and 26th April of 2015, with a total of 21 samples. The tested samples in this work are those corresponding to 26th April of 2015. Before sample collection, each bottle was thoroughly pre-rinsed with ultrapure water at the laboratory and, then, rinsed with the wastewater sample. Wastewater samples were collected in new polypropylene bottles at the same time frame (10–11 a. m.). Samples were kept refrigerated ($\pm 4^\circ\text{C}$) during the transport to the laboratory. Upon reception, they were filtered through a cloth filtering system and stored at -20°C , until being used. The macroscopic parameters of the hospital wastewater are summarized in Table S2 of the Supplementary Material, as well as the concentration of 59 pharmaceuticals corresponding to their dissolved fraction are given in Table S3 (Supplementary Material), where it can be seen that NPR is not one contained compound. This hospital wastewater was used without any doped compound (-HospWW) and spiked with a concentration of NPR of $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (NPR.HospWW) for the CWAO experiments. Finally, the real-water aqueous matrix was characterized by the measurement of the total carbon (TC) and the total nitrogen (TN) concentrations with a TOC analyzer (Shimadzu TOC), and the conductivity, aromaticity, nitrate (NO_3^-) and ammonia (NH_4^+) ions, chemical oxygen demand (COD-photometer Macherey-Nagel PF-11), suspended solids concentration, and phenolic compounds were measured according to the Standard Methods [21].

2.5. Wet air and catalytic wet air oxidation (WAO and CWAO) experiments

WAO and CWAO experiments were conducted in a 100 mL batch reactor made of Hastelloy high-pressure equipped with a magnetically driven stirrer set at 700 rpm in order to avoid any mass transfer limitations in the liquid phase of the reaction. It has also an electrical jacket to heat the reactor. The reactor also features with cooling system for a better control of the temperature when the pressure is introduced and is also connected to the bottles of nitrogen and air. The gas and cooling water feed, a pressure gauge and a rupture disk were located at the top of the reactor. A thermocouple indicates the temperature inside the reactor and other one is also inside the jacket to have control of it. In a typical run, 100 mL of NPR solution was loaded into the reactor, without or with catalyst (WAO or CWAO). After purging with nitrogen to remove any trace of air, the reactor was heated to the desired temperature, while agitator was already working, and the air was introduced until achieved the work pressure when the desired temperature was reached. The first withdrawn sample was taken when the pressure was introduced, considering it as reaction zero time. Samples were collected at regular time intervals and then were cooled in water and immediately analysed in duplicate, after being filtered through $0.45\ \mu\text{m}$ PTFE filters and centrifuged during 10 min at 4500 rpm. After each sample was taken, the pressure in the reactor was adjusted to keep the total pressure constant along all the experiment. After 3 h of reaction, the reactor was cooled down and the catalyst was filtered to be recovered and analysed. The initial pH in some of the experiments was adjusted by using NaOH and HCl solutions. Additionally, all the reaction tests were repeated 3 times, obtaining a 3% of experimental error.

Different reaction variables were modified in the oxidation

experiments with the CNS-Ru catalyst, e.g., temperature ($110\text{--}160^\circ\text{C}$), pressure ($20\text{--}50\text{ bar}$), catalyst dose ($0.50\text{--}1.50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), initial NPR concentration ($5\text{--}30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and initial pH ($4.0\text{--}9.0$). For the reuse reactions, the catalyst was washed with ultrapure water at the end of each reaction and dried overnight in an oven at 100°C . In order to explore the behaviour of other catalyst at the same previously optimized reaction conditions, a platinum-based catalyst (CNS-Pt) was synthesized using $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salt as precursor and the same carbon nanospheres as support. Several catalytic experiments with CNS-Pt catalyst were carried out. Finally, also at the optimum conditions, the hospital wastewater was doped with a NPR concentration of $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in order to test the degradation behaviour of the drug in this real environmentally aqueous matrix using both catalysts separately.

2.6. Sample analysis

Before and after the reaction the pH of the solution was measured in a micropH 2002 pHmeter in order to compare both values. NPR concentration was followed by high performance liquid chromatography (HPLC) using a Varian ProStar chromatograph with a Perkin Elmer C18 column ($220\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$; $5\ \mu\text{m}$) as stationary mobile phase. It is a typically chromatographic column fabricated on silica particles, usually recommended for the normal-phase separation of smaller and relatively polar compounds. Thus, the calibration method was carried out using solutions from 40 to $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of NPR. The signal obtained and the concentration was adjusted to a linear equation, obtaining a regression coefficient (R^2) value 0.998 . The mobile phase used consisted of a mixture of acetonitrile–water (0.1% H_3PO_4) ($25:75$, v:v) with a volumetric flow rate of $0.40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and the detection of the compound was set upon 240 nm , using an injection volume of $20\ \mu\text{L}$. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was used to analyse the leaching of Ru and Pt from the catalysts in some of the final liquid solutions. A Bruker Aurora Elite coupled to a mass spectrometer was used, allowing to reach concentrations of $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. The total carbon (TC) concentration in the liquid samples was measured in a Shimadzu TOC-V_{CSH} analyzer. A UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu UV-2401-PC) was used to determine the aromaticity content in the liquid samples, in the range from 200 to 700 nm . Furthermore, the determination of the reaction mechanism was accomplished by the use of a LC/MS-8030 Shimadzu apparatus with an electrospray ionization source (ESI) operating in either positive or negative mode. The employed mobile phase was acetonitrile (ACN) and water in a binary gradient starting from 35% of ACN and a constant flow rate of $0.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, the interface voltage was of 4.5 kV , the interface current was established in $0.6\ \mu\text{A}$ and the detector voltage in 2.10 kV . Each measurement lasted 40 min starting from 35 to 67% of ACN in 10 min ; then changed from 67 to 95% of ACN in 10 min , keeping constant for 10 min , then decreased to 35% of ACN in 5 min and finally kept constant during 5 min until the end of the analysis. Mass chromatograms were obtained in both total ion current (TIC) mode, using full scans ($m/z\ 50\text{--}1000$) for mass spectra acquisition, and selected ion monitoring (SIM) mode.

Toxicity tests of the reaction final liquid samples (at 180 min reaction time) were carried out by using an internationally standardized aquatic ecotoxicity test in a Microtox M500 analyzer. Tests followed the standard measurement procedure of the inhibition of bioluminescence in the marine bacterium *Vibrio Fischeri* with Biotox testing kit in accordance to the norm ISO 11348-3, 2009. This type of test was selected since it is sensitive, cost effective and reproducible; and it does not offer ethical problems derived from the utilization of higher organisms [22]. The toxicity of each sample was determined as the percentage of the inhibition of the luminescence relative to a non-contaminated blank (ultrapure water). All samples were measured at 15°C , adjusting the pH between 6 and 8 and the osmotic pressure to 2% NaCl. In accordance to the standards, bioluminescence was measured after 5 and 15 min and the results were given in Toxicity Units (TU) after 15 min of exposition to the bacteria [23,24].

3. Results and discussion

3.1. Support and catalysts characterization

Thermogravimetric analysis (shown in Fig. 1a) suggested that at 1000 °C, CNS-Ru lost 35.5% and CNS-Pt 37.5% respect to their initial mass. Furthermore, both catalysts showed a weight loss below 10% until 500 °C, then it can be said that no decomposition of the synthesized catalysts is expectable during the development of CWAO reactions, at temperatures lower than 200 °C.

ATR-FTIR spectra, depicted in Fig. 1b, released that both catalysts (CNS-Ru and CNS-Pt) showed the same surface functional groups even although the impregnated metal was different [25]. In the spectra a strong band between 3200 and 3600 cm^{-1} can be observed, that can be associated to -OH groups incorporated in the structure of the catalysts during the functionalization step.

X-ray diffraction patterns of CNS-Ru and CNS-Pt catalysts are shown in Fig. 1c. The broad peak observed between $2\theta = 20\text{--}30^\circ$ can be attributed to the 002 reflection of carbon due to the stacking structure of aromatic layers because the catalyst is produced with resorcinol [26]. As both samples were synthesized with 2%wt. in metal, the peaks that could be identified were at $2\theta = 44.1^\circ$ in Ru and $2\theta = 7.1^\circ$ in Pt, that corresponded to the Miller index (101) and (422), respectively. Thus, a

weak peak in the XRD pattern was indicative of both a low percentage of metal and a high dispersion on the support surface [27].

N_2 adsorption–desorption isotherms of the fresh CNS-Ru and CNS-Pt catalysts were obtained and depicted in Fig. 1d. All the isotherms (only adsorption branch is shown) can be classified as Type Ib isotherms according to the IUPAC classification [28]. In addition, the textural parameters of both the fresh and spent catalysts are collected in Table 2. It is worth to highlight that the specific surface area was determined by BET equation and the micropore area was calculated by the *t*-plot

Table 2

Textural parameters of the fresh and spent CNS-Ru and CNS-Pt catalysts.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	<i>t</i> -plot micropore area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	<i>t</i> -plot V_{Micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{avg} (nm)
(2%)CNS-Ru	437	335	0.154	2.50
4th run CNS-Ru (3rd recycle)	263	170	0.078	2.82
(2%)CNS-Pt	330	248	0.150	6.26*
4th run CNS-Ru (3rd recycle)	321	188	0.086	2.71

D_{avg} at adsorption average pore width (4 V/A by BET).

* BJH adsorption average pore diameter (4 V/A).

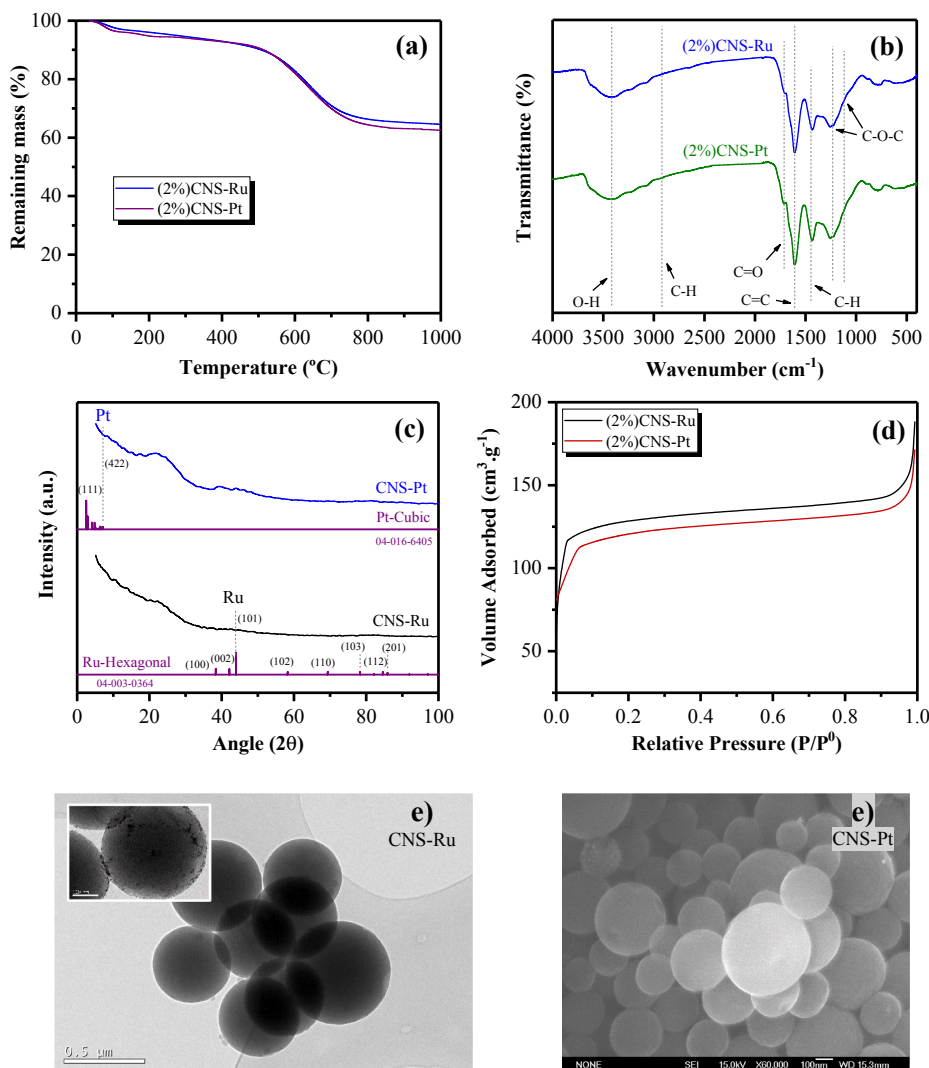


Fig. 1. (a) Thermogravimetric analysis of PNS, CNS, CNS-Ru and CNS-Pt catalyst; (b) ATR-FTIR spectra of CNS-Ru and CNS-Pt catalyst; (c) XRD patterns of CNS-Ru and CNS-Pt catalyst; (d) N_2 adsorption–desorption isotherms of the fresh CNS-Ru catalyst, after reuse and used with HospWW; (e) HRTEM micrographs of CNS-Ru catalyst and SEM micrographs of CNS-Pt catalyst.

method. The fresh CNS-Ru and CNS-Pt catalysts showed a specific surface area of 437 and 330 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and a microporous area of 335 and 248 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively.

In Fig. 1e, micrographs of CNS-Ru and CNS-Pt materials can be observed. HRTEM and SEM images of CNS-Ru and CNS-Pt catalysts showed that both materials took spherical form. More details about carbon nanospheres characterization is given by Serra-Pérez et al. [20].

3.2. Effect of the operating parameters on the removal of NPR by CWAO with CNS-Ru catalyst

3.2.1. Influence of temperature

All the experiments for the study of the influence of operation variables were carried out with a content of Ru in the catalyst of 2%wt. The influence of the temperature on NPR degradation was studied and depicted in Fig. 2a, where NPR degradation (C/C_0) vs. reaction time for both catalytic (CWAO) and non-catalytic (WAO) experiments, at temperatures from 110 to 160 °C, with 20 bar, 1.00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of CNS-Ru, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a stirring rate of 700 rpm, was shown.

In the WAO experiments the reached maximum NPR degradation was of 77% in 180 min reaction time, while 98.5% of degradation was achieved for the CWAO experiments at 130 °C in only 90 min and 100% was achieved in 45 min at 160 °C. The enhancement of the drug degradation with the use of catalyst in the process is directly related to the value of the activation energy of both processes (estimated in Section 3.5). Other parameter related with the different NPR degradation percentage within both processes is the initial reaction rate (r_0), calculated by the fitting of the experimental data to a polynomial function (Table 3). By comparison the WAO and CWAO processes, it can be observed that r_0 values are 1 or 2-fold higher for CWAO reactions. In addition, when the reaction temperature was increased, the initial reaction rate values also increased, being this effect higher in WAO processes. In general terms, an increase in the reaction temperature enhances the production of free radicals within the oxidative process,

Table 3

Initial reaction rate values for NPR degradation by WAO and CWAO processes (110–160 °C, 20 bar, 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of NPR, 1.00 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of catalyst).

Temperature (°C)	r_0 WAO ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2	r_0 CWAO* ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
110	1.64×10^{-6}	0.9928	7.01×10^{-4}	0.9980
120	6.96×10^{-5}	0.9929	1.55×10^{-3}	0.9996
130	4.95×10^{-5}	0.9979	1.60×10^{-3}	0.9985
140	8.99×10^{-5}	0.9996	1.75×10^{-3}	0.9885
150	2.48×10^{-4}	0.9996	1.82×10^{-3}	0.9984
160	3.53×10^{-4}	0.9996	2.00×10^{-3}	0.9983

*For the determination of r_0 CWAO values, the mass of catalyst has not been considered, in order to compare with the r_0 WAO value for the WAO process.

increasing the initial reaction rate [29]. This production is not linear and it has been generated at different temperatures in the process without and with catalyst. This phenomenon can explain the significant difference of degradation of NPR from 150 °C ($x_{\text{NPR}} = 0.67$) upwards compared to lower temperatures in the WAO reactions (140 °C with $x_{\text{NPR}} = 0.39$) [30]. It can be also due to the increase of the oxidation rate of liquidized organic compounds at higher temperatures [31].

The initial reaction rate values using units referred to the mass of catalyst are shown in Table S4 of the Supplementary Material. Thus, the initial reaction rate increased from 0.035 to 0.099 $\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}$ when temperature increased from 110 to 160 °C, respectively.

Furthermore, the toxicity of the initial NPR solution (20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) in ultrapure water was established in a value of 1.92 TU, corresponding to EC_{50} value of 10.42 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, equivalent to medium toxicity in the toxicity classification [32]. The effluents at the end of the temperature test reactions were analysed and it was found that the only temperature that allowed to reduce the initial toxicity was 130 °C (Fig. S1 of the Supplementary Material). The highest toxicity value was measured in the effluent of the reaction at 110 °C (4.00 TU) followed by the effluent

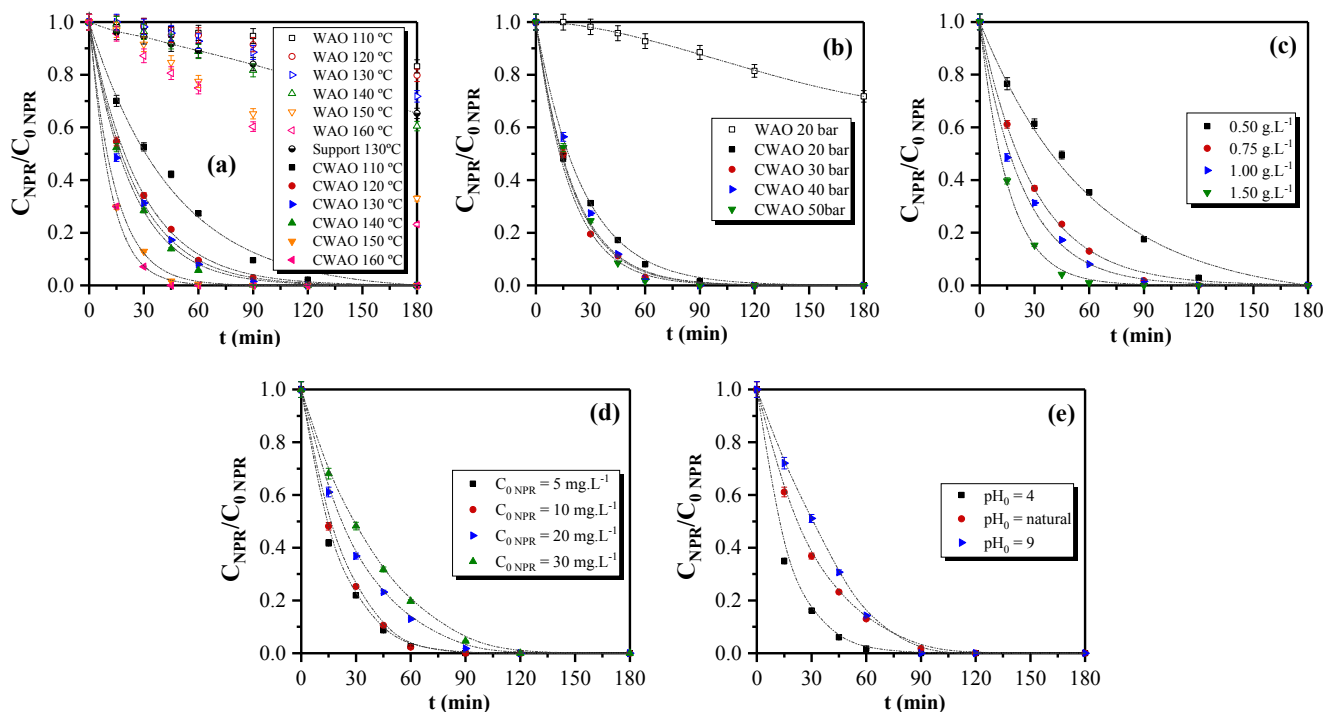


Fig. 2. NPR degradation (C/C_0) vs. reaction time, (a) Influence of temperature ($P = 20 \text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); (b) Influence of total pressure ($T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); (c) Influence of catalyst dose ($T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); (d) Influence of initial NPR concentration ($T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); (e) Influence of initial pH ($T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

of the reaction at 120 °C (3.53 TU) and 140 °C (3.38 TU), all of them showing high toxicity according to the classification toxicity. So, operating at 130 °C led to decrease the toxicity in the effluent (1.82 TU, medium toxicity) in comparison to the toxicity in the influent stream (1.92 TU). The rest of the reaction effluents showed higher toxicity values, due to the formation of certain species more toxic than the initial compound, e.g., refractory compounds, such as short-chain acids by-products [33].

Taking into account that at 130 °C of temperature it was achieved a NPR degradation higher than 98% within 90 min reaction time and the lowest toxicity value, this temperature was established as optimal. One more test was carried out at the optimal selected temperature only with the support in order to determine which percentage of the removal of the compound can be attributed to the adsorption process in the carbon nanospheres (Support 130 °C in Fig. 2a). At this temperature, the support without active phase was determined that adsorbed 35% of NPR.

3.2.2. Influence of reaction pressure

In order to study the influence of the reaction pressure, between 20 and 50 bar, reaction experiments at 130 °C, $[NPR]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[CNS-Ru] = 1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and a stirring rate of 700 rpm were carried out. It can be seen in Fig. 2b that the modification in the reaction pressure did not have a significant influence in the NPR degradation. This fact could be confirmed by the initial reaction rate values that only varied from 0.08 to $0.09 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{Ru}^{-1}$ for 20 to 50 bar, respectively (see Table S4 of the Supplementary Material). However, this parameter is very important for the fixed assets expenses due to as higher pressure is required, larger coatings are used for the equipment [34]. Therefore, 20 bar of pressure was selected as the optimal value for further studies.

3.2.3. Influence of catalyst dose

In order to test the behaviour of the NPR degradation using different catalyst doses, the concentration of the catalyst was varied in the range of $0.5\text{--}1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ at 130 °C, 20 bar and $[NPR]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig. 2c). The use of larger catalyst dose allowed to higher NPR degradation. However, the first minimum catalyst dose that eliminated more than 98% of NPR within 90 min reaction time was of $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and, for this value, the initial reaction rate was the highest among all the tested catalyst doses ($0.094 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{Ru}^{-1}$, see Table S4 in the Supplementary Material). Hence, the selected catalyst concentration was $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ for the future experiments. It had no sense working with catalyst doses higher than $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ if the aim was obtaining a degradation of NPR higher than 98% at 90 min, because it would require more fixed assets expenses per load/experiment.

3.2.4. Influence of NPR initial concentration

The effect of different NPR initial concentration values was studied in the NPR degradation, where the selected range was from 5 to $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ at 130 °C, 20 bar and $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of CNS-Ru (Fig. 2d). For the highest initial concentration of NPR ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) it could be observed a degradation curve displaced towards the right, this is due to the higher initial concentration suffered a slower degradation than that corresponding to a lower initial concentration of the drug. This is related to the amount of catalyst dose that is the same for the four tested cases and for higher NPR initial concentrations, the catalyst has to transform more molecules of drug per molecule of catalyst, leading to a slower reaction rate as a consequence. However, the calculated initial reaction rate values increased with the augmentation of the NPR initial concentration (from 0.039 to $0.129 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{Ru}^{-1}$ for $[NPR]_0$ values from 5 to $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, see Table S4). The difference between the behaviour of the degradation curves and the trend in the initial reaction rate values can be explained by the definition of the initial reaction rate, where the driving force is the value of the differential concentration divided by time at time zero per mass of catalyst; and that the predominant phenomena at time zero is the adsorption [35]. The selected NPR initial concentration as optimal was of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ because it was

the first maximum tested concentration at which achieved a NPR degradation higher than 98% within 90 min reaction time. Notice that employing lower initial concentrations will cause problems in the reaction tracing due to the limit of detection in HPLC that it is set in $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for this compound.

3.2.5. Influence of initial solution pH

As it was previously mentioned, the molecule of NPR has a pK_a value of 4.15, due to the -OH group in the carboxylic acid of the molecule. The specie is in the protonated form below $pH = 4.15$ and above $pH = 4.15$ the specie is deprotonated (anion). In order to study the role of the solution pH in the behaviour of the NPR degradation, different initial pH values (from 4.0 to 9.0) were tested at the previously optimized variables ($T = 130 \text{ °C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $[NPR]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[CNS-Ru] = 0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Then, it could be observed that for an initial pH of 4, the degradation of NPR was faster than for a pH of 9. The same trend was observed for the initial reaction rate values, ranging from 0.16 to $0.09 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{Ru}^{-1}$ for initial pH values from 4.0 to 9.0, respectively (see Table S4 of the Supplementary Material).

The favourable behaviour of the catalyst at pH of 4 could be explained by the interaction between the protonated form of the NPR molecule and the functional groups onto the surface of the catalyst.

The ATR-FTIR spectra of the used CNS-Ru catalyst after the reactions at initial pH values of 4 and 9 (see Fig. S2 of the Supplementary Material) showed that a modification in the initial pH did not generate changes in the CNS-Ru catalyst surface after use, this is, the catalyst was stable to different pH values by comparing with the fresh catalyst (CNS-Ru in Fig. S2). Furthermore, the initial and final pH were measured in all the reactions (see Fig. S3 of the Supplementary Material). If the reaction degradation curves (Fig. 2) are compared to the values of initial and final pH in the reactions (see Fig. S3) it can be noticed that the reactions with higher degradation in less time are those reactions with lower pH values at the end of reaction time. Thus, all the reactions showed a final pH below than 5, due to the formation of different acidic compounds during the degradation mechanism, typically in the AOP processes.

Although the fastest reaction was carried out at an initial pH value of 4.0, this is a process that aims to be implanted at an industrial scale, then treating tons of feed streams to adjust pH is a waste of capital that can be avoided if the selected pH is the natural of the effluent. As a consequence, for further experiments, the initial pH of the solution was not modified, working at a circumneutral solution pH value.

3.2.6. Aromaticity and TC evaluation at optimal conditions

Subsequently, in order to study the degradation percentage of the aromaticity content and TC concentration, one CWAQ reaction was carried out at the optimum operation values ($T = 130 \text{ °C}$, $P = 20 \text{ bar}$, $[NPR]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[CNS-Ru] = 0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) using a $pH_0 \approx 7.0$).

Aromaticity of the solution was analysed at a wavelength of 230 nm because this point represented the maximum of the absorbance vs. wavelength curve in the studied wavelength range (200–700 nm) [36]. This maximum is located very close from the maximum absorption peak of NPR ([232–233] nm). However, in this case, the Beer-Lambert's law was not applicable for the NPR in ultrapure water reactions since not only NPR, but also other aromatic compounds produced during the reactions, were absorbing in this range of the spectrum. Thus, aromaticity removal percentages of 18 and 86% for the WAO and CWAQ reactions (WAO NPR- H_2O and NPR- H_2O CNS-Ru), respectively, developed at 130 °C, were found, as it can be observed in Fig. 3. In the same way, the TC conversion for WAO and CWAQ reactions was measured, obtaining values of 9.5 and 69.2%, respectively. Therefore, during the oxidative (WAO and CWAQ) reactions, not only the target compound was degraded, but also several organic by-products were generated and, in consequence, partially or totally eliminated, as generally occurs in this kind of oxidation processes.

Furthermore, CWAQ experiment carried out with the multi-walled carbon nanotubes as commercial support and ruthenium as active

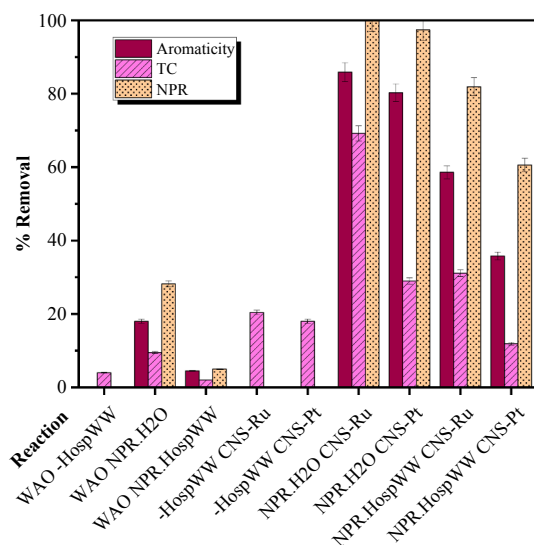


Fig. 3. Aromaticity, TC and NPR removal values obtained in the treatment of different solutions by WAO ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and CWAO reactions ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

phase (MWNT-L-P-Ru) was accomplished at optimal operation conditions. It was found that the elimination of naproxen (NPR) was about 100% at 45 min reaction time. So the kinetic degradation was faster than the corresponding to the CNS-Ru catalyst. However, in the degradation test using only the commercial support was observed that 100% of NPR at 180 min reaction time was adsorbed, while CNS support adsorbed only 35% at the same reaction time. This indicated that although the elimination of NPR was faster in MWNT-L-P support, it was found a high contribution of adsorption onto this support in the degradation of the target compound. This means that the compound is not totally being degraded by CWAO process but it is being transferred from water to the MWNT support. For this reason, CNS support represents an alternative to the commercial carbon nanotubes, since the adsorption phenomenon is less representative and it allows that the catalysis in CNS-Ru could be the main phenomenon in the elimination of NPR.

3.3. Effect of the ruthenium load in the CNS-Ru catalyst

In order to determine the most effective load of Ru in the CNS-Ru catalyst, different loads were tested (1, 2, 7 and 10% wt.) at the selected optimal conditions ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 \approx 7.0$) in CWAO reactions. X-ray diffraction studies confirmed the presence of Ru, named as 04-003-0364,

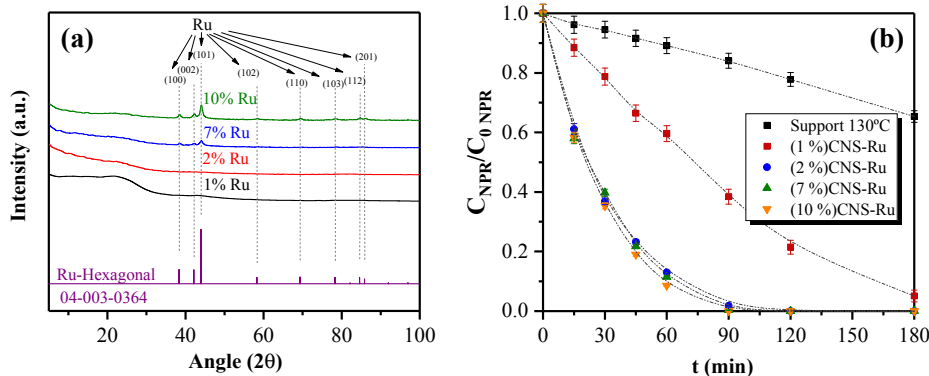


Fig. 4. a) XRD patterns of the CNS-Ru catalyst with different loads of Ru; b) Influence of the load of Ru on CNS-Ru catalyst in the NPR degradation ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 \approx 7.0$).

and allowed to find out the crystal system and the Miller indices. Remarkable found Miller indices are shown in Fig. 4a, being the most intense Miller index (101) corresponding to $2\theta = 43.98$. More details about the peak list of Miller indices are found in Table S5 of the Supplementary Material. The four tested catalysts, with different Ru load, showed a hexagonal crystal system with a space group and a space group number of $P6_3/mmc$ and 194, respectively. In addition, the crystal average size was calculated by using the Scherrer equation for the sample with the maximum content of Ru (see Eq. (S1) of the Supplementary Material), and it was estimated in 13.5 nm. This result was in agreement with the results obtained by HRTEM technique (Fig. 1e), where the stains can be seen having the same order of magnitude than that obtained with XRD technique [37].

The different catalytic experiments of NPR degradation at different loads of Ru in CNS-Ru catalyst showed that the increase in the percentage of Ru did not improve the pollutant degradation further 2% of Ru, as it can be seen in the Fig. 4b. Nevertheless, a remarkable raise in the NPR degradation at 90 min reaction time, from 62 to 98.5%, was observed with the augmentation of the ruthenium content from 1 to 2% wt., respectively. So, the load of Ru was set at a value of 2% wt. Furthermore, the generated leaching of Ru with 1% wt. catalyst, measured by ICP-MS technique, was found much higher ($2.41\% = 181\text{ }\mu\cdot\text{L}^{-1}$) than that generated with the rest of Ru catalysts (less than 0.5%, in all cases), as it has been depicted in Fig. 5a. The found concentration values of leached Ru were of: 74, 208 and $206\text{ }\mu\cdot\text{L}^{-1}$ for the ruthenium percentages of 2, 7 and 10%, respectively. The estimated range of Ru leaching is in accordance with the values reported in the literature for the use of similar catalysts [29,38,39].

3.4. CNS-Ru reusability and stability tests

The stability of the CNS-Ru catalyst was tested by its reuse within 4 consecutive cycles at the optimized reaction conditions ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 \approx 7.0$ and 2% in weight of Ru). For the first reaction developed with the fresh catalyst, the NPR degradation upper to 98% was reached in 90 min reaction time. Subsequently, the degradation was slightly lower from the first to the third reuse, since the complete degradation of NPR could not be achieved until 120 min reaction time in all runs (see Fig. 6).

Thus, in the same way, the TC removal decreased from 69.2 to 32.4% from the first to the fourth run, respectively. This behaviour can be explained by the N_2 physisorption analyses of the fresh and spent catalysts, that showed that the specific surface area and microporous area values decreased from 437 to $263\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and from 335 to $170\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively (Table 2). Then, the textural properties of the catalyst (BET surface area, microporous area and micropore volume values) were affected during the CWAO reaction, due to the possible formation of carbonaceous deposits on the surface of the catalyst [33,40]. As the

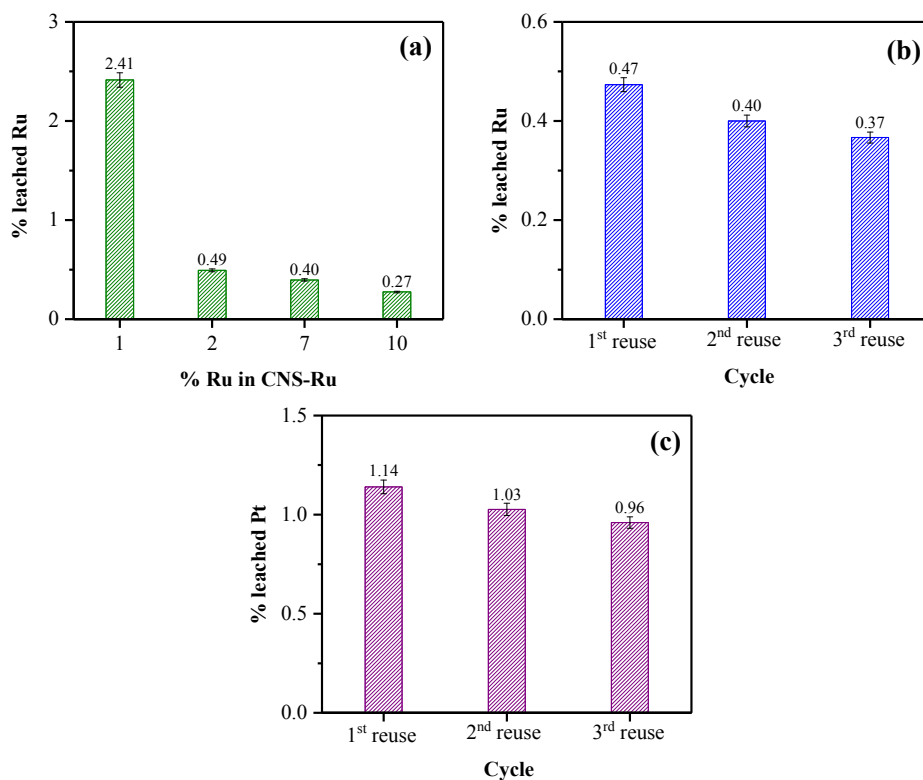


Fig. 5. ICP-MS analyses. Percentage of leached active phase in the final reaction effluent measured at different reaction conditions: (a) Influence of the Ru load ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 7.0$); (b) Influence of the reuse cycle CNS-Ru ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 \approx 7.0$); (c) Influence of the reuse cycle CNS-Pt ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Pt}] = 0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 \approx 7.0$).

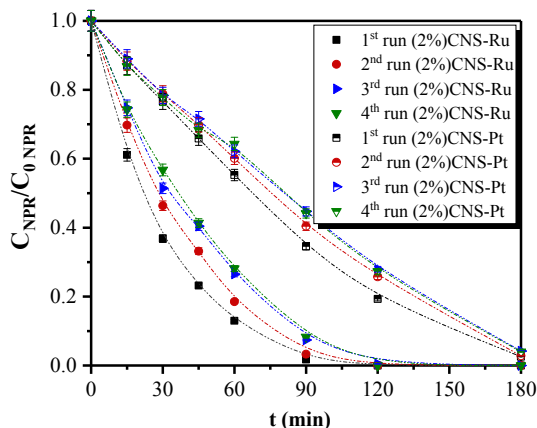


Fig. 6. Reuse of CNS-Ru and CNS-Pt catalysts in a 4-sequential-CWAO runs for the NPR degradation in ultrapure water ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $[\text{NPR}]_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CNS-Ru/Pt}] = 0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

specific surface area was lower, the surface available for the active sites in the catalyst was lower too, explaining a slightly lower degradation of NPR and TC in the reusability tests. However, despite this, the NPR degradation was not seen affected since it was complete within 120 min reaction time. Additionally, the reused catalyst maintained a N_2 adsorption-desorption isotherm Type Ib, similar to that obtained for the fresh catalyst (see Fig. 1d). Some other analyses of the spent catalyst were carried out, such as ATR-FTIR spectrometry and elemental analysis. ATR-FTIR spectra, shown in Fig. S4 of the Supplementary Material, confirmed that the functional groups identified on the catalyst surface

were maintained unaltered after the 3rd reuse reaction. In addition, the elemental analysis showed that the C percentage decreased from 69.50 to 62.19% after the 4th run (see Table S6 of the Supplementary Material). Thus, it is noteworthy to say that the leaching of Ru decreased in the sequential runs, from 0.49 to 0.37% for the 1st to the 4th run, respectively (Fig. 5a and b). These values are in accordance with those reported in the literature [29,38,39]. Furthermore, HRTEM micrographs of the spent catalyst revealed that the spherical shape of the material was maintained after the consecutive 4 reaction cycles (see Fig. 7a). Therefore, the measured toxicity at 15 min showed an important decreasing, from 1.82 to 0.13 TU, for the 1st and 4th run, respectively, both of them classified as medium toxicity. This behaviour can be attributed to the lower leaching of Ru percentage measured in the latest reaction.

3.5. Reaction rate models and activation energy determination

3.5.1. One-factor potential model

Firstly, the experiments at different values of temperature in WAO reactions and, secondly, the experiments at different values of temperature and concentration in CWAO reactions were fitted to a nonlinear potential model respect to NPR concentration, as it is shown in Equation (1):

$$r = k(T) C_{\text{NPR}}^a \quad (1)$$

where r ($\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$ for WAO and $\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ for CWAO) was the reaction rate, C_{NPR} ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) was the NPR concentration, a was the order for the NPR concentration and also the total order of the reaction.

The constant k ($\text{mmol}^{1-a}\cdot\text{L}^a\cdot\text{min}^{-1}$ for WAO and $\text{mmol}^{1-a}\cdot\text{L}^a\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ for CWAO) was the kinetic constant, which was

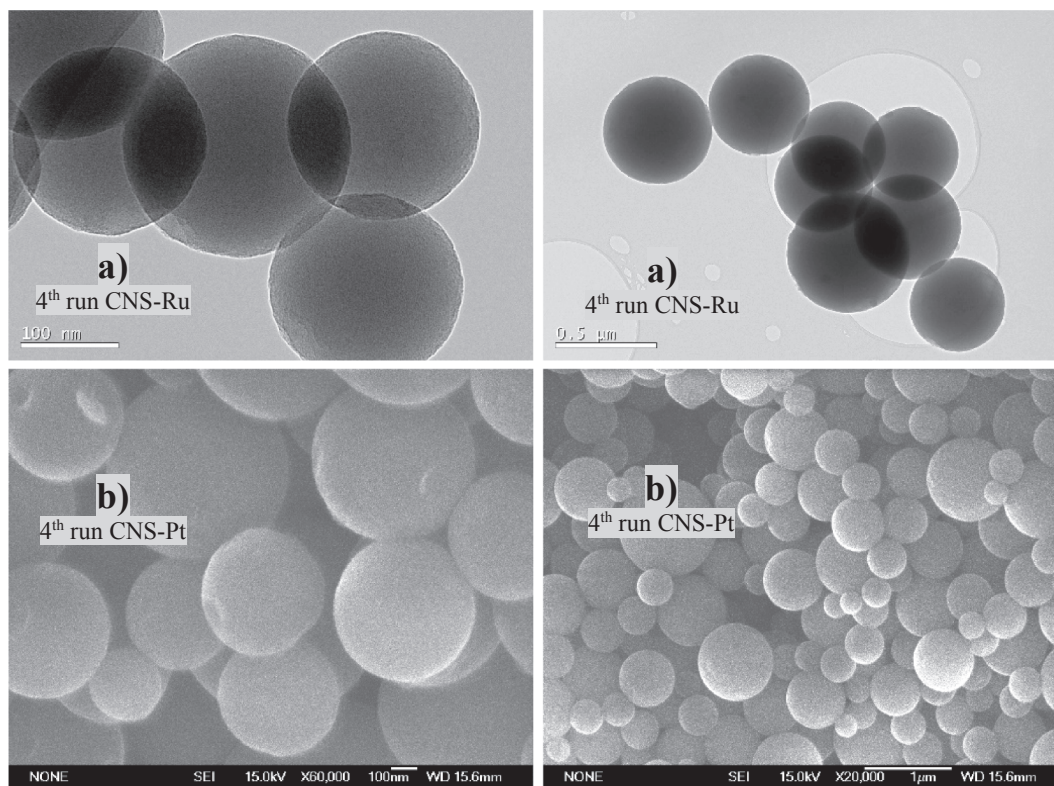


Fig. 7. HRTEM micrographs of the spent catalysts ((2%) CNS-Ru and (2%) CNS-Pt) after the 4th reaction.

described as function of the temperature following the Arrhenius equation, Eq. (2):

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (2)$$

where k_0 (same units of k) was the pre-exponential factor, E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) was the activation energy, R the gas constant ($8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) and T (K) the temperature.

For the application of the formulas, some assumptions were taken: for WAO reactions, the volume is constant and the reaction system is homogeneous, Eq. (3); and in CWAO reactions, the catalyst mass is constant and the reaction system is heterogeneous, Eq. (4).

$$r_{\text{WAO}} = \frac{R_{\text{NPR}}}{\nu_{\text{NPR}}} = \frac{dn_{\text{NPR}}}{\nu_{\text{NPR}} V dt} = \frac{-dC_{\text{NPR}}}{dt} \quad (3)$$

$$r_{\text{CWAO}} = \frac{R_{\text{NPR}}}{\nu_{\text{NPR}}} = \frac{dn_{\text{NPR}}}{\nu_{\text{NPR}} W dt} = \frac{V}{W} \left(\frac{-dC_{\text{NPR}}}{dt} \right) \quad (4)$$

In Eqs. (3) and (4), R_{NPR} was the NPR consumption rate, ν_{NPR} was the stoichiometric coefficient, V was the reaction volume, and in Eq. (4), W (g_{Ru}) was the mass of the contained metal in the used catalyst.

The integration of the Equations (1) and (4) was analytically carried out and the final expression for the fitting of the CWAO reactions experimental data resulted in a non-linear equation, Eq. (5). The expression for the WAO reactions was the same, without the factor W/V .

$$C_A = \left(C_{A0}^{1-a} - \frac{W}{V} k t (1-a) \right)^{\frac{1}{1-a}} \quad (5)$$

where C_{A0} and C_A ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) were the NPR concentration at initial and any time, respectively, k ($\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^a \cdot \text{min}^{-1}$ and $\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^a \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ for WAO and CWAO reactions, respectively) was the kinetic constant and t (min) was the reaction time.

The fitting of the experimental data was calculated through Origin

2017, by using the iteration algorithm of Levenberg Marquardt [41]. Reaction time, initial concentration of NPR and temperature were established as independent variables. The reaction order for NPR was higher in the WAO reactions than in CWAO experiments, this is indicative of a higher influence of the pollutant concentration in the WAO reactions. Nevertheless, both models showed high correlation coefficients ($R^2 > 0.96$). In addition, the use of the CNS-Ru catalyst allowed to reduce the activation energy of the reaction from 56.5 to 39.3 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (see Table 4). Similar values were found by Ovejero et al. [35] for the degradation of the non-azo dye Basic Yellow 11 from aqueous solution by CWAO process.

The discontinuous line observed in the Fig. S5 of the Supplementary Material represents the simulation made by the fitting of the model. By combining the Equation (1) and (2) with the data from Table 4, the rate of the WAO reaction (in $\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$) can be expressed according to Eq. (6):

$$r_{\text{WAO}} = 4.298 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-56.48}{R \cdot T} + 3.91\right)} C_{\text{NPR}} \quad (6)$$

Table 4

Results of the fitting to Eq. (1) of the experimental data from WAO and CWAO reactions.

WAO reaction	Value
k_0 ($\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^a \cdot \text{min}^{-1}$)	4.298×10^4
E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	56.48 ± 3.91
a	0.988 ± 0.003
R^2	0.966
CWAO reaction	Value
k_0 ($\text{mmol}^{1-a} \cdot \text{L}^a \cdot \text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	9.233×10^4
E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	39.33 ± 2.08
a	0.72 ± 0.06
R^2	0.981

with C_{NPR} ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) and T in K. It is noteworthy to say that the validity of this expression is limited to the range of the operating conditions used for the fitting of the experimental data: $C_{NPR} = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $383.15 < T < 433.15 \text{ K}$, 20 bar and $\text{pH}_0 \approx 7$.

For CWAO reactions, the model fitted better the experiment developed with an initial concentration of NPR of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig. 8a) because the experiments at different temperatures were carried out using an initial concentration of NPR of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Fig. 8b); hence, this concentration value had more weight in the model. By combining the Equations (1) and (2) with the data from Table 4, the rate of the CWAO reaction (in $\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) can be expressed according to Eq. (7):

$$r_{\text{CWAO}} = 9.233 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-39.33 + 2.08}{RT}\right)} C_{\text{NPR}}^{0.72 \pm 0.06} \quad (7)$$

with C_{NPR} ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) and T in K. Again, the validity of this equation was limited to the range of the operating conditions used for the adjustment of the experimental data: $C_{\text{ONPR}} = 5\text{--}30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 383.15\text{--}433.15 \text{ K}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.75\text{--}1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 bar and $\text{pH}_0 \approx 7$.

3.5.2. Complex potential model

One more complex kinetic model used in the literature by Gomes et al. [42] was attempted for the experimental data obtained from the CWAO reactions. Data at different reaction temperature, initial concentration of NPR, pressure and concentration of catalyst were adjusted. All the experiments were considered at the same time. The proposed reaction rate is described in Eq. (8):

$$r = k(T) C_{\text{NPR}}^a P^b C_{\text{Ru}}^c \quad (8)$$

Once again, k ($\text{mmol}^{1-a}\cdot\text{L}^{a+c}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1-c}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{bar}^{-b}$) was function of the Arrhenius equation (Eq. (2)), C_{NPR} ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) was the NPR concentration, P (bar) was the total pressure in the system and C_{Ru} ($\text{g}_{\text{Ru}}\cdot\text{L}^{-1}$) was the concentration of ruthenium in the used CNS-Ru catalyst.

The integration of the Equations (2), (4) and (8) was analytically carried out and the final expression for the adjustment of the CWAO experimental data is the following:

$$C_A = (C_{A0}^{1-a} - k P^b C_{\text{Ru}}^c t (1-a))^{1/a} \quad (9)$$

Origin 2017 software was employed in the adjustment of the experimental data, using the iteration algorithm of Levenberg Marquardt. In this case, reaction time, initial concentration of NPR, temperature, oxygen pressure and concentration of Ru were considered as independent variables. The results of the fitting of the experimental data to Eq. (8) are shown in Table 5, that are in agreement with those obtained by Gomes et al. [42]. Accordingly, the activation energy was still lower ($36.88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) than the value obtained with the previous model ($39.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

The fitting of the complex potential model to the experimental data is

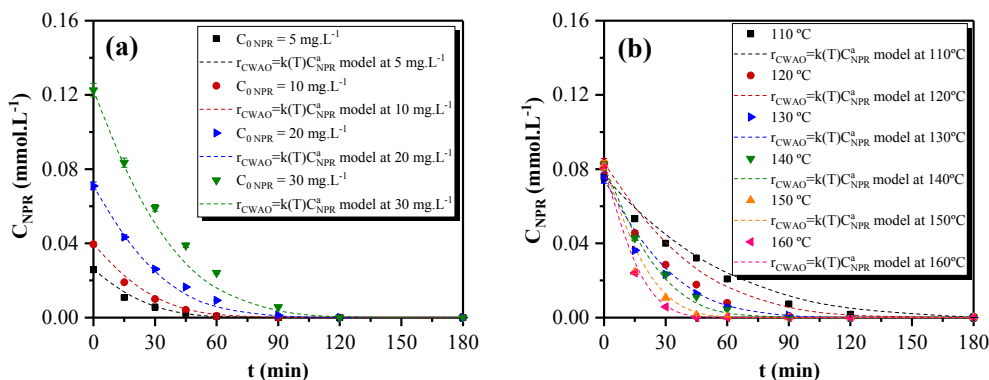


Fig. 8. Simulation of Eq. (7) for a) different initial NPR concentrations in the CWAO process ($130 \text{ }^\circ\text{C}$, 20 bar, $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CNS-Ru, $\text{pH}_0 \approx 7$); b) different reaction temperatures in the CWAO process (20 bar, $1.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ CNS-Ru, $[\text{NPR}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 \approx 7$).

Table 5

Results of the fitting to Eq. (8) of the experimental data from CWAO reactions.

Variable	Value
k_0 ($\text{mmol}^{1-a}\cdot\text{L}^{a+c}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1-c}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{bar}^{-b}$)	7.30×10^4
E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	36.88 ± 1.37
a	0.77 ± 0.03
b	0.11 ± 0.05
c	1.13 ± 0.05
R^2	0.992

shown in the Fig. 9, where it could be observed that the best fittings were obtained for temperature, pressure and catalyst mass parameters. The experiments developed at an initial NPR concentration different to $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ were not well-fitted, since the rest of experiments were carried out with an initial concentration of NPR of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, having more weight for the calculation of the parameters shown in Table 5.

By combining these parameters, the reaction rate (in $\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) can be expressed according to Eq. (10):

$$r = 7.30 \cdot 10^4 e^{\left(\frac{-36.88 + 1.37}{RT}\right)} C_{\text{NPR}}^{0.77 \pm 0.03} P_{\text{O}_2}^{0.11 \pm 0.05} C_{\text{Ru}}^{1.13 \pm 0.05} \quad (10)$$

with C_{NPR} in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, T in K, P in bar and C_{Ru} in $\text{g}_{\text{Ru}}\cdot\text{L}^{-1}$. The validity of this equation was limited to this device and the range of operating conditions used for the fitting of the experimental data: $C_{\text{ONPR}} = 5\text{--}30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 383.15\text{--}433.15 \text{ K}$, $P = 20\text{--}50 \text{ bar}$, $[\text{CNS-Ru}] = 0.50\text{--}1.50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 bar and $\text{pH}_0 \approx 7$.

3.6. Degradation mechanism of NPR in ultrapure water by CWAO with CNS-Ru

Three samples at the end of the CWAO reaction (180 min) obtained at different reaction temperatures (110 , 130 and $160 \text{ }^\circ\text{C}$) were analysed, comparing the obtained results with a pattern solution of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of NPR. The following proposed mechanism is for the reaction at $130 \text{ }^\circ\text{C}$, but some comparisons regarding the detected products at the other temperatures were made at the end of this section. Considering that the pattern is the salt of NPR with sodium and the mobile phase of the equipment is acetonitrile (ACN), some adducts can be formed, as it can be seen in Fig. S6 of the Supplementary Material, and were considered for the proposed mechanism, depicted in Fig. 10.

Naproxen was detected in positive mode at 16.01 min ($231 (+)$ -ESI m/z signal) and the compound with a $(-)$ -ESI $m/z = 64$, 105 , 275 , 316 , was the signal from one molecule of ACN and sodium; from two molecules of ACN and one of Na; from the formed adduct with NPR and two molecules of Na; and the NPR adduct with two molecules of Na and one of ACN, respectively. All the referenced compounds in this work by its m/z

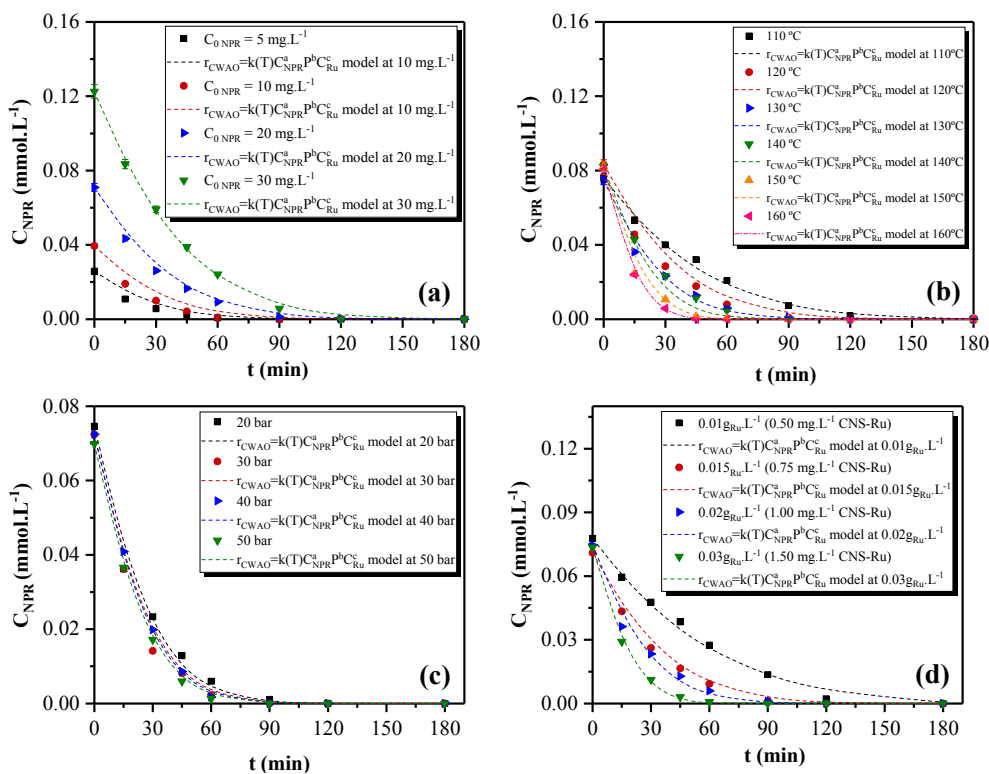


Fig. 9. Simulation of Eq. (10) for a) different initial NPR concentrations (130 °C, 20 bar, 0.75 g·L⁻¹ CNS-Ru, pH₀ ≈ 7); b) different temperatures (20 bar, 1.00 g·L⁻¹ CNS-Ru, [NPR]₀ = 20 mg·L⁻¹, pH₀ ≈ 7); c) different pressures (130 °C, [NPR]₀ = 20 mg·L⁻¹, 1.00 g·L⁻¹ CNS-Ru, pH₀ ≈ 7); d) different Ru concentration values (130 °C, 20 bar, [NPR]₀ = 20 mg·L⁻¹, pH₀ ≈ 7).

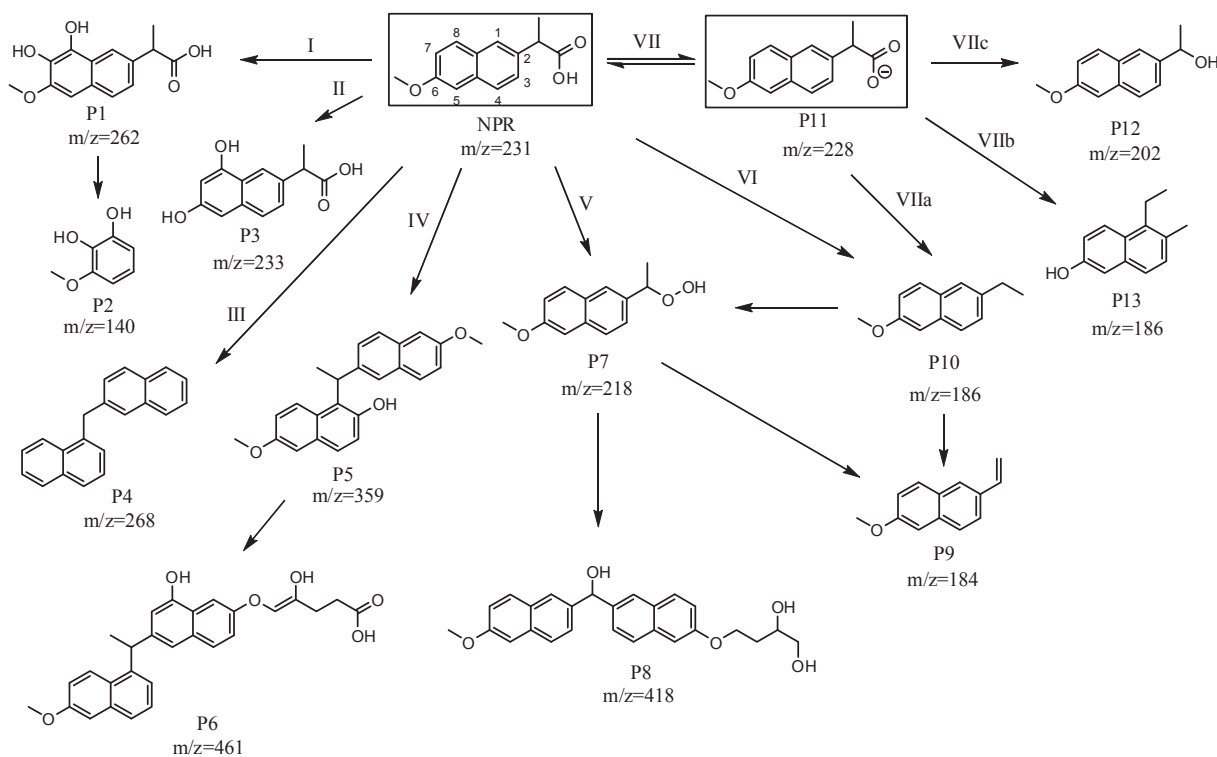
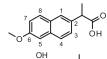
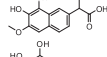
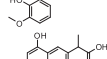
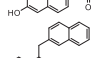
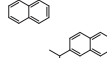
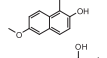
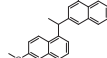
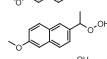
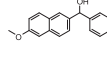
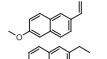
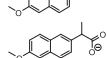
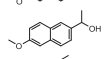
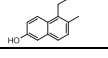



Fig. 10. Possible degradation pathways of NPR by CWAO process.

Table 6

Retention time, relative intensity at 4.5 kV interface voltage, mass spectra, molecular formula, name and proposed structure of NPR products in the proposed degradation pathway.

Compound	t _R (min) /I _r (%)	[M + H] ⁺ (m/z)	Molecular formula	Name	Proposed structure
NPR	16.01/nd	231	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	naproxen	
P1	6.01/39.24	262	C ₁₄ H ₁₄ O ₅	2-(7,8-dihydroxy-6-methoxynaphthalen-2-yl)propanoic acid	
P2	9.0/100	141	C ₇ H ₈ O ₃	3-methoxybenzene-1,2-diol	
P3	11.03/100	233	C ₁₃ H ₁₂ O ₄	2-(6,8-dihydroxynaphthalen-2-yl)propanoic acid	
P4	21.9/100	268	C ₂₁ H ₁₆	1,7'-methylenedinaphthalene	
P5	16.26/58.44	359	C ₂₄ H ₂₂ O ₃	6-methoxy-1-(1-(6-methoxynaphthalen-2-yl)ethyl)naphthalen-2-ol	
P6	17.96/100	461	C ₂₈ H ₂₆ O ₆	(Z)-4-hydroxy-5-(8-hydroxy-6-(1-(6-methoxynaphthalen-1-yl)ethyl)naphthalen-2-yl)oxy)pent-4-enoic acid	
P7	6.01/43.58	218	C ₁₃ H ₁₄ O ₃	2-(1-hydroperoxyethyl)-6-methoxynaphthalene	
P8	17.96/100	418	C ₂₆ H ₂₆ O ₅	4-(6-(hydroxy(6-methoxynaphthalen-2-yl)methyl)naphthalen-2-yloxy)butane-1,2-diol	
P9	11.89/93.82	184	C ₁₃ H ₁₂ O	2-methoxy-6-vinylnaphthalene	
P10	6.01/100	186	C ₁₃ H ₁₄ O	2-ethyl-6-methoxynaphthalene	
P11	11.89/93.82	229	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ ⁻	-	
P12	21.9/100	203	C ₁₃ H ₁₄ O ₂	1-(6-methoxynaphthalen-2-yl)ethanol	
P13	6.01/100	186	C ₁₃ H ₁₄ O	5-ethyl-6-methylnaphthalen-2-ol	

I_r: relative intensity at t_R.t_R: retention time in LC-MS after 180 min of reaction.

nd: not detected at 180 min.

are expressed in the form [M+H]⁺.

In order to propose the possible degradation pathways of NPR in CWAQO reaction, only relative intensities between 25 and 100 were considered at each retention time of LC-MS results and structures with *m/z* between 150 and 270 were searched with some exceptions. In total, 13 by-products were detected (shown in Table 6), which are used in the proposed degradation mechanism of NPR by CWAQO (Fig. 9). Some others identified ions not included in the mechanism are listed in Table S7 of the Supplementary Material. All the identified products and intermediates have been previously reported in the literature. It should be noted the difference between intermediate and product. The intermediates of the reaction are those compounds that are along the mechanism between the initial reactive and final product with a short lifetime, such as radicals, cations or anions. The product is the final compound proposed in a pathway.

Seven possible pathways for the degradation of NPR have been proposed. Pathway I corresponds to the introduction of hydroxyl groups (P1) and P2 is the fragmentation ion of P1 [43]. In pathway II, the methoxy (-O-CH₃) is separated from benzene ring of NPR by HO• and -OH group is attached at methoxy group leaving position. Subsequent attack of HO• at benzene ring changed the obtained compound into P3 [44]. Pathway III is attributed to the hydroxylation and consecutive losses of hydroxyl groups with the joining of two molecules of naphthalene, obtaining P4 [43]. Pathway IV describes how NPR transformed into large organic fragment by coupling between the two different NPR molecules and others products by decarboxylation and hydroxylation reactions, P5 [44,45]. P5 has been reported to have approximately 10

times higher toxicity than the parent NPR [17,45]. This exposes the importance of doing analysis of the toxicity when higher molecular weight-degradation products are formed. P6 is formed from P5 by demethylation process as well as the interaction with the open chain of NPR product [44]. In pathway V, P7 was a decarboxylation product of NPR [16,36]. P7 suffered different consecutive transformations to derive in the formation of P8. Some of them are cleavage of the C-C bond to the naphthalene ring, hydroxyalkylation to form the dimer and further hydroxylation [17]. P11 is one of the fragmentation ions of NPR (NPR carboxylate) and from this can be formed P10, P12 and P13 [17]. P10 can be attributed to the loss of -CO₂ from P11. According to Gao et al. [3], the methyl on the naphthalene ring are two sites available for the attack by HO• and these hydroxylated species can eliminate H₂O molecule to form P9. Pathway VIIb is attributed to the hydroxylation and consecutive losses of hydroxyl groups, P13 [43]. In pathway VIII, P12 is associated to the loss of -CO₂ and further reaction with HO• [36].

It is not clear which pathway is the most important during NPR degradation by CWAQO. However, the strongest intensity observed in the total ion chromatogram (TIC) in SCAN mode of the sample occurred at 11.038 min, with an area value of 4,520,354,616 (see Fig. S7 of the Supplementary Material). As the analysed sample was a complex sample, this peak can be attributed to several compounds, as it has been demonstrated in the mass spectrum at 11.03 min (Fig. S8 of the Supplementary Material). Different *m/z* values can be associated to different compounds. In the proposed pathway, only one compound, P3, had a retention time of 11.03 min (Table 6). Therefore, for this retention time, the strongest relative intensity corresponded to a value of *m/z* = 233 (*m/z*

$z = 318.25$ in Fig. S8 of Supplementary Material, because it is the formed adduct with one molecule of NPR, two molecules of Na and one of ACN). This suggests that pathway II, where P3 is formed, can be the preferential one in the degradation of NPR by CWAO [46]. Since P3 molecule is acid, this can also explain the final acid pH measured in the reaction samples that was found around 4 (Fig. S3).

It must be highlighted that as it has been established one same compound must have the same retention time in the corresponding mass spectrum of both the pattern solution and reaction sample [47]. Thus, at 16.01 min elution time in the pattern solution analysis, the $m/z = 275.05$ signal corresponded to NPR (see Fig. S6 of the Supplementary Material); however, the $m/z = 275.25$ signal at 11.03 min (see Fig. S8 of the Supplementary Material) did not correspond to NPR due to the target compound was completely degraded at 180 min reaction time, as can be seen in Fig. 2. These signals over can come from different by-products or fragmentations of some of them.

By comparison of the mass spectra of the obtained products at 110, 130 and 160 °C, it could be observed that some compounds appeared at 130 and 160 °C, but not at 110 °C. Some of these compounds were, for example, $m/z = 432.15$; 461.2; 502.15, that appeared at a retention time of 17.94 min. In addition, other species only appeared at one single temperature; for example, for 110 °C, $m/z = 306.2$ and 349.1 at $t_R = 6.01$ min; for 130 °C, $m/z = 437.1$ at $t_R = 17.96$ min; and for 160 °C, $m/z = 708.35$ at $t_R = 35.65$ min. As it can be appreciated, the higher the reaction temperature is, new higher molecular weight compounds appeared within the products. The presence of these components with higher m/z than the NPR can be explained by the fact that polymerization can occur during the oxidative reaction [9]. According to the toxicity results detailed in Sections 3.2.1 and 3.4, the obtained by-products under the optimum operation conditions ($T = 130$ °C, $P = 20$ bar, $[NPR]_0 = 20$ mg·L⁻¹, $[CNS-Ru] = 0.75$ g·L⁻¹) seem to be less toxic in the overall mixture of the effluent compared to the primary pollutant.

3.7. NPR degradation tests by CNS-Pt catalyst

In order to explore the behaviour of other catalyst at the same previously optimized reaction conditions, a platinum-based catalyst (CNS-Pt) was employed. The reactions were carried out at 130 °C, 20 bar and 0.75 g·L⁻¹ of CNS-Pt, $pH_0 \approx 7.0$ and 2% in weight of platinum. This study aimed to compare both noble metals in order to determine which one showed higher activity in the NPR degradation. The CNS-Pt catalyst was characterized by different techniques, such as thermogravimetric analysis, ATR-FTIR spectrometry, X-ray diffraction, N₂ physisorption and SEM; the results were shown in Fig. 1. Briefly, as it can be seen in Fig. 6, the CNS-Pt catalyst showed less activity than CNS-Ru, since, for the first run, a NPR degradation of only 65.4% was obtained in 90 min reaction time, while a pollutant degradation of 97.5% was achieved in 180 min. However, for the 4th consecutive cycle of the catalyst, a 96% of degradation percentage was reached at 180 min reaction time, this is 1.5% less than the conversion obtained with the fresh catalyst, being this variation considered as experimental error. The TC analysis showed a reduction in the TC degradation from 29 to 13%, for the first and fourth cycle, respectively. The observed high stability of the platinum-based catalyst can be explained by the much lower decrease in the specific surface area and microporous area values than those ones found for the CNS-Ru catalyst, from 330 to 321 m²·g⁻¹ and from 248 to 188 m²·g⁻¹, respectively (see Table 2). It could be observed that BET surface area, microporous area and micropore volume values decreased after reaction [40]. This decrease could be due to the formation of carbonaceous deposit [33].

For the platinum-based catalyst, aromaticity removal values of 18 and 80% were found for WAO and CWAO reactions (WAO NPR·H₂O and NPR·H₂O CNS-Pt), respectively, as it can be observed in Fig. 3. Some other analyses, such as ATR-FTIR, N₂ physisorption, SEM, elemental analysis and ICP-MS, were carried out in order to support the stability of

this catalyst after several runs. No changes onto the chemical surface of the spent CNS-Pt catalyst were observed, as it could be concluded from ATR-FTIR results (see Fig. S4 of the Supplementary Material). SEM micrographs confirmed that the nanospheres maintained their spherical shape after the reaction (Fig. 7). On the other hand, the elemental analysis showed that after 4 runs the carbon percentage in the solid decreased around 7% (from 68.13 to 61.56%), as it can be seen in Table S6 of the Supplementary Material. Additionally, the measured toxicity values at 15 min showed an important decline, from 2.67 to 1.22 TU, for the first and fourth run, respectively. Furthermore, the ICP-MS analysis confirmed that the behaviour of this catalyst was the same that the found for CNS-Ru catalyst, this is, as further runs were carried out the leaching of the active phase was lower, from 1.14 to 0.96% for the 1st and 3rd reuse, respectively (Fig. 6c). The measured values were similar to those found in the literature [29,38,39].

3.8. Proof of concept. Treatment of a real hospital wastewater effluent

Many studies in the literature have been carried out using deionized water for the initial design of the kinetics and mechanisms of the reaction, as it has been accomplished in this work. It is about preliminary works that must be carried out before starting to study more complex matrices [48,49]. In this sense, it is necessary to test the performance of the CWAO reactions with the synthesized catalysts in the treatment of an environmentally relevant aqueous matrix, such a hospital wastewater effluent (HospWW). The selected matrix does not contain NPR, thus, for some reactions, HospWW was doped with a concentration of NPR of 20 mg·L⁻¹. The experiments carried out without catalyst were named as WAO NPR·HospWW. Therefore, in the case of CWAO reactions, each experiment was named with the name of the used matrix followed by the tested catalyst. All these experiments were carried out at the optimum operating conditions, e.g., 130 °C, 20 bar, 0.75 g·L⁻¹ of CNS-Ru/CNS-Pt, $pH_0 \approx 7.0$ and 2% in weight of metal.

Different parameters were measured and compared with those corresponding values obtained for NPR in ultrapure water. The first analysed parameter was the NPR degradation in the different matrices and reactions. NPR degradation in 180 min reaction time showed the following trend: H₂O CNS-Ru > H₂O CNS-Pt > HospWW CNS-Ru (82%) > HospWW CNS-Pt (61%) > WAO H₂O > WAO HospWW (Fig. 3). So, the highest degradation value was achieved in the CWAO reaction of NPR in ultrapure water with the CNS-Ru catalyst (100%) and the lowest one in the WAO reaction of NPR in the real matrix (5%). The evolution of the NPR degradation vs. reaction time is depicted in Fig. S9a of the Supplementary Material.

With regard to the aromaticity, this parameter was analysed at the highest absorbance in the range (230 nm) [36]. This maximum is very close from the maximum absorption peak of the NPR ([232–233] nm). However, the Beer-Lamberts law was not applicable to NPR in the HospWW matrix due to not only NPR, but also other aromatic compounds, was absorbing in this range of spectrum. Then, it cannot be established a direct correlation between NPR concentration measured by HPLC and absorption signal measured by the spectrophotometer. In addition, it was possible to watch that the NPR performed as a tracer of aromatic compounds in the HospWW due to no maximum peak was observed for those solutions of HospWW without NPR (-HospWW, raw effluent). For the raw effluent, the NPR degradation could not be followed either since this HospWW did not contain this compound in the matrix. As a consequence, neither the NPR bars nor the aromaticity bars appeared in the reactions with this matrix in the Fig. 3. For the rest of reactions, the highest aromaticity removal values were found for the CWAO reactions with NPR in ultrapure water with CNS-Ru and CNS-Pt catalyst (86 and 80%, respectively). The same trend was followed for the CWAO reactions with HospWW doped with NPR, with removal values of 59 and 36% for the CNS-Ru and CNS-Pt catalyst, respectively. Hence, the aromaticity removal of the WAO reaction in HospWW was only of 5%, while in ultrapure water was of 18%. The evolution of the aromaticity vs.

reaction time was shown in Fig. S9b of the Supplementary Material. Thus, it can be assumed the same proposed trend as for the NPR degradation (Fig. S9a).

The third studied parameter was the TC concentration removal. The determined TC removal values ranged from 69.2% for the CWAO reaction of NPR in ultrapure water with CNS-Ru catalyst to 2% for the WAO reaction of NPR in the HospWW matrix. The differences of the TC removal values between the CWAO with NPR in ultrapure water with CNS-Pt and NPR in HospWW with CNS-Ru could be considered in the range of experimental error (3%). The observed tendency in the TC removal was as follows: $NPR-H_2O\text{ CNS-Ru} > NPR.HospWW\text{ CNS-Ru}$ (31.1%) $> NPR-H_2O\text{ CNS-Pt}$ (29%) $> -HospWW\text{ CNS-Ru}$ (20.4%) $> -HospWW\text{ CNS-Pt}$ (18%) $> NPR.HospWW\text{ CNS-Pt}$ (11.9%) $> WAO\text{ NPR-H}_2O$ (9.5%) $> WAO -HospWW$ (4%) $> WAO\text{ NPR.HospWW}$ (2%).

For the three studied parameters the removal was higher in the CWAO rather than WAO reactions due to the presence of the catalyst and it is also remarkable that the removal percentage was higher in the cases that the matrix was ultrapure water. This can be explained since the HospWW matrix contained 59 pharmaceutical compounds that, during the reaction, are racing between them and with the NPR at the same time, in the case the matrix was doped. So, it could be concluded that the selectivity towards this compound in this wastewater is low, since an important number of the generated hydroxyl radicals are reacting in the oxidation of other compounds present in the effluent with similar rate constants to those of the target pollutant [50]. The leaching of Ru and Pt was also measured in the liquid effluent of the reactions with NPR in HospWW and high values (1.61 and 8.18%, for Ru and Pt, respectively) were found. Surprisingly, the measured value of leaching for the platinum-based catalyst was much higher for those found in the literature [29,38,39].

COD analysis were carried out and the results were $48\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the $NPR.Hosp\text{ CNS-Ru}$ and $68\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the $NPR.Hosp\text{ CNS-Pt}$. Furthermore, the TU value of the initial HospWW doped with NPR was of 2.59 ($EC_{50} = 7.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). The toxicity values of the samples after CWAO reactions were of 2.53 TU (medium toxicity) for CNS-Ru and 3.10 TU (high toxicity) for CNS-Pt catalyst. Hence, the best result was obtained with CNS-Ru catalyst, since the toxicity of the final effluent was not seen increased.

As a consequence, based on the achieved results, the CWAO reactions using CNS-Ru catalyst is desirable facing CNS-Pt. In addition, this might be a beneficial and environmentally friendly technology for guaranteeing a partial/total elimination of the toxicity of real aqueous matrices.

4. Conclusions

Some important aspects from the obtained experimental results in this study can be concluded. NPR degradation in ultrapure water could be effectively achieved by CWAO reactions with ruthenium and platinum-based carbon nanospheres catalysts. The complete degradation was reached at 90 min reaction time at relatively mild conditions (130 C, 20 bar of pressure), using an initial NPR concentration of $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a catalyst load of $0.75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ with Ru content of 2%wt. and a neutral initial solution pH (7.0). Some techniques were taking into account to select the optimum conditions, such as the metal leaching as well as the toxicity of the final liquid samples. Furthermore, the stability of the CNS-Ru catalyst was tested within four consecutive runs, where the leaching was observed to decrease in each run. The sequential use of the catalyst did not affect to its structure and chemical surface. For the WAO and the CWAO processes, a potential model was effectively proved to simulate the kinetic of the reactions. Another more complex potential model was studied for CWAO reactions, considering the variation of different parameters, such as temperature, pollutant concentration, total pressure and catalyst concentration. This model was successfully proposed to simulate the experimental data of CWAO process. Thus, a possible degradation mechanism was proposed after detecting 13 by-product compounds. For the established optimum operating

conditions, a platinum-based catalyst (CNS-Pt) was also tested during 4 sequential runs, obtaining lower pollutant removal values than those obtained for the CNS-Ru catalyst. Therefore, both catalysts were found stable after the accomplishment of four consecutive oxidative reactions. Finally, an environmentally relevant aqueous matrix, a hospital wastewater effluent, was treated, being previously spiked with NPR, resulting in satisfactory NPR degradation values, e.g., 82 and 61% in 180 min reaction time with the use of CNS-Ru and CNS-Pt catalysts, respectively. In the CWAO reactions the highest TC conversion was found in the degradation of NPR in ultrapure water (69.2%) with CNS-Ru and the lowest one was for the case of NPR.HospWW (11.9%) with CNS-Pt. The optimal operation conditions (130 °C, 20 bar) allowed to decrease the toxicity respect to the initial values in the case of using CNS-Ru catalyst in both matrices, reactions of NPR in ultrapure water (1.82 TU) and NPR in hospital wastewater effluent (2.53 TU). The study of the degradation of this compound in batch process is necessary for the development of further applications in continuous mode.

CRedit authorship contribution statement

Estrella Serra-Pérez: Formal analysis, Investigation, Writing - original draft. **Silvia Alvarez-Torrellas:** Methodology, Formal analysis, Writing - review & editing. **V. Ismael Águeda:** Writing - review & editing. **Marcos Larriba:** Writing - review & editing. **Gabriel Ovejero:** Writing - review & editing. **Juan García:** Conceptualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Regional Government of Madrid provided through Project REMTAVARES (S2018/EMT-4341) and the European Social Fund. Estrella Serra-Pérez thanks the Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades for a PhD Grant (FPU2015/04075).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118084>.

References

- [1] N.A. Jain, R.T. Lohiya, M.J. Umekar, Spectrophotometric determination of naproxen and esomeprazole in a laboratory mixture by simultaneous equation, absorption correction, absorption ratio and area under curve methods, *Int. J. Pharma Sci. Res.* 2 (2011) 130–134.
- [2] J. Brutzkus, M. Varacallo, Naproxen, (2020). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK525965/> (accessed 4 April 2020).
- [3] Y.-Q. Gao, N.-Y. Gao, W.H. Chu, Q.L. Yang, D.Q. Yin, Kinetics and mechanistic investigation into the degradation of naproxen by a UV/chlorine process, *RSC Adv.* 7 (2017) 33627–33634, <https://doi.org/10.1039/c7ra04540a>.
- [4] J.C. Lancheros, C.A. Madera-Parra, A. Caselles-Osorio, W.A. Torres-López, X. M. Vargas-Ramírez, Ibuprofen and Naproxen removal from domestic wastewater using a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland coupled to Ozonation, *Ecol. Eng.* 135 (2019) 89–97, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.05.007>.
- [5] L. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 45–95, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>.
- [6] S. Mohapatra, C.H. Huang, S. Mukherji, L.P. Padhye, Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States, *Chemosphere.* 159 (2016) 526–535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.047>.
- [7] P. Guerra, M. Kim, A. Shah, M. Alaea, S.A. Smyth, Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five

- wastewater treatment processes, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 235–243, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.008>.
- [8] L. Lishman, S.A. Smyth, K. Sarafin, S. Kleywegt, J. Toito, T. Peart, B. Lee, M. Servos, M. Beland, P. Seto, Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada, *Sci. Total Environ.* 367 (2006) 544–558, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.03.021>.
- [9] L. Fallati, S. Castiglioni, P. Galli, F. Riva, E. Gracia-Lor, I. González-Mariño, N. I. Rousis, M. Shifah, M.C. Messa, M.G. Strepparava, M. Vai, E. Zucchetto, Use of legal and illegal substances in Malé (Republic of Maldives) assessed by wastewater analysis, *Sci. Total Environ.* 698 (2020), 134207, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134207>.
- [10] N. Han Tran, M. Reinhard, K. Yew-Hoong Gin, Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—a review, *Water Res.* 133 (2018) 182–207, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>.
- [11] C.M. Aguilar, I. Chairez, J.L. Rodríguez, H. Tiznado, R. Santillán, D. Arrieta, T. Poznyak, Inhibition effect of ethanol in naproxen degradation by catalytic ozonation with NiO, *RSC Adv.* 9 (2019) 14822–14833, <https://doi.org/10.1039/c9ra02133g>.
- [12] F.J. Benitez, J. García, J.L. Acero, F.J. Real, G. Roldan, Non-catalytic and catalytic wet air oxidation of pharmaceuticals in ultra-pure and natural waters, *Process Saf. Environ. Prot.* 89 (2011) 334–341, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.06.007>.
- [13] M. Sushma, A.K. Kumari, Saroha, Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: a review, *J. Environ. Manage.* 228 (2018) 169–188, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.003>.
- [14] F. Torki, H. Faghhihan, Visible light degradation of naproxen by enhanced photocatalytic activity of NiO and NiS, scavenger study and focus on catalyst support and magnetization, *Photochem. Photobiol.* 94 (2018) 491–502, <https://doi.org/10.1111/php.12906>.
- [15] E. Arany, R.K. Szabó, L. Apáti, T. Alapi, I. Ilisz, P. Mazellier, A. Dombi, K. Gajda-Schranz, Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination, *J. Hazard. Mater.* 262 (2013) 151–157, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.003>.
- [16] G. Fan, J. Zhan, J. Luo, J. Zhang, Z. Chen, Y. You, Photocatalytic degradation of naproxen by a H₂O₂-modified titanate nanomaterial under visible light irradiation, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4614–4628, <https://doi.org/10.1039/c9cy00965e>.
- [17] D. Kanakaraju, C.A. Motti, B.D. Glass, M. Oelgemöller, TiO₂ photocatalysis of naproxen: effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates, *Chemosphere.* 139 (2015) 579–588, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.070>.
- [18] A. Ghauch, A.M. Tuqan, N. Kibbi, Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 861–873, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.067>.
- [19] N. Sétifi, N. Debbache, T. Sehili, O. Halimi, Heterogeneous Fenton-like oxidation of naproxen using synthesized goethite-montmorillonite nanocomposite, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 370 (2019) 67–74, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.033>.
- [20] E. Serra-Pérez, S. Álvarez-Torrellas, V.I. Águeda, J.A. Delgado, G. Ovejero, J. García, Insights into the removal of Bisphenol A by catalytic wet air oxidation upon carbon nanospheres-based catalysts: key operating parameters, degradation intermediates and reaction pathway, *Appl. Surf. Sci.* 473 (2019) 726–737, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.205>.
- [21] E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.
- [22] S.A. Ortiz de García, G. Pinto Pinto, P.A. García-Encina, R. Irueta-Mata, Ecotoxicity and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments and wastewater treatment plants, *Ecotoxicology.* 23 (2014) 1517–1533, <https://doi.org/10.1007/s10646-014-1293-8>.
- [23] M. Abbas, M. Adil, S. Ehtisham-ul-Haque, B. Munir, M. Yameen, A. Ghaffar, G. A. Shar, M. Asif Tahir, M. Iqbal, *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: a review, *Sci. Total Environ.* 626 (2018) 1295–1309, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.066>.
- [24] E. Donner, T. Kosjek, S. Qualmann, K.O. Kusk, E. Heath, D.M. Revitt, A. Ledin, H. R. Andersen, Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products, *Sci. Total Environ.* 443 (2013) 870–876, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.059>.
- [25] P. Puthiaraj, K. Yu, W.S. Ahn, Y.M. Chung, Pd nanoparticles on a dual acid-functionalized porous polymer for direct synthesis of H₂O₂: Contribution by enhanced H₂ storage capacity, *J. Ind. Eng. Chem.* 81 (2020) 375–384, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.028>.
- [26] H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, Y. Sato, XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment, *Fuel.* 83 (2004) 2427–2433, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.019>.
- [27] H. Zhang, W. Li, Y. Jin, W. Sheng, M. Hu, X. Wang, J. Zhang, Ru-Cu(III)-Cu(II)/SAC catalyst for acetylene hydrochlorination, *Appl. Catal. B Environ.* 189 (2016) 56–64, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.030>.
- [28] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [29] M. Martín-Hernández, J. Carrera, M.E. Suárez-Ojeda, M. Besson, C. Descorme, Catalytic wet air oxidation of a high strength p-nitrophenol wastewater over Ru and Pt catalysts: Influence of the reaction conditions on biodegradability enhancement, *Appl. Catal. B Environ.* 123–124 (2012) 141–150, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.001>.
- [30] G. Ovejero, J.L. Sotelo, A. Rodríguez, A. Vallet, J. García, Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18 (2011) 1518–1526, <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0504-6>.
- [31] J. Chung, M. Lee, J. Ahn, W. Bae, Y.W. Lee, H. Shim, Effects of operational conditions on sludge degradation and organic acids formation in low-critical wet air oxidation, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 10–16, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.038>.
- [32] G. Libralato, E. Gentile, A. Volpi Ghirardini, Wastewater effects on *Phaeodactylum tricornutum* (Bolin): setting up a classification system, *Ecol. Indic.* 60 (2016) 31–37, <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.014>.
- [33] A. Vallet, G. Ovejero, A. Rodríguez, J.A. Peres, J. García, Ni/MgAlO regeneration for catalytic wet air oxidation of an azo-dye in trickle-bed reaction, *J. Hazard. Mater.* 244–245 (2013) 46–53, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.019>.
- [34] H.A. Kishawy, H.A. Gabbar, Review of pipeline integrity management practices, *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 87 (2010) 373–380, <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2010.04.003>.
- [35] G. Ovejero, A. Rodríguez, A. Vallet, J. García, Catalytic wet air oxidation of a non-azo dye with Ni/MgAlO catalyst, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 168–173, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.028>.
- [36] N. Jallouli, K. Elghniji, O. Hentati, A.R. Ribeiro, A.M.T. Silva, M. Ksibi, UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment, *J. Hazard. Mater.* 304 (2016) 329–336, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.045>.
- [37] A.W. Burton, K. Ong, T. Rea, I.Y. Chan, On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: a critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 75–90, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.010>.
- [38] M. Besson, C. Descorme, M. Bernardi, P. Gallezot, F. Di Gregorio, N. Grosjean, D. Pham Minh, A. Pintar, Supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters and sewage sludges, *Environ. Technol.* 31 (2010) 1441–1447, <https://doi.org/10.1080/09593331003628065>.
- [39] Y. Zhang, Y. Zhou, Q. Wang, J. Shi, C. Peng, L. He, L. Shi, Manipulating catalytic activity and durability of Pt-modified Cu-Fe-La/γ-Al₂O₃ ternary catalyst for catalytic wet air oxidation: effect of calcination temperature, *RSC Adv.* 8 (2018) 547–556, <https://doi.org/10.1039/c7ra11899f>.
- [40] G. Ovejero, A. Rodríguez, A. Vallet, J. García, Ni/Fe-supported over hydrotalcites precursors as catalysts for clean and selective oxidation of Basic Yellow 11: reaction intermediates determination, *Chemosphere.* 90 (2013) 1379–1386, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.067>.
- [41] A. Eftaxias, J. Font, A. Fortunyb, J. Giralt, A. Fabregat, F. Stüber, Kinetic modelling of catalytic wet air oxidation of phenol by simulated annealing, *Appl. Catal. B Environ.* 33 (2001) 175–190, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00178-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00178-3).
- [42] H.T. Gomes, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp, P. Kalck, Carbon-supported iridium catalysts in the catalytic wet air oxidation of carboxylic acids: kinetics and mechanistic interpretation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 182–183 (2002) 47–60, [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00475-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00475-7).
- [43] Z. Lu, W. Sun, C. Li, X. Ao, C. Yang, S. Li, Bioremoval of non-steroidal anti-inflammatory drugs by *Pseudoxanthomonas* sp. DIN-3 isolated from biological activated carbon process, *Water Res.* 161 (2019) 459–472, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.065>.
- [44] S.K. Ray, D. Dhakal, S.W. Lee, Rapid degradation of naproxen by AgBr-A-NiMoO₄ composite photocatalyst in visible light: mechanism and pathways, *Chem. Eng. J.* 347 (2018) 836–848, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.165>.
- [45] M. DellaGreca, M. Brigante, M. Isidori, A. Nardelli, L. Previtera, M. Rubino, F. Temussi, Phototransformation and ecotoxicity of the drug Naproxen-Na, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2003) 237–241, <https://doi.org/10.1007/s10311-003-0045-4>.
- [46] Y. Ji, C. Ferronato, A. Salvador, X. Yang, J.M. Chovelon, Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics, *Sci. Total Environ.* 472 (2014) 800–808, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.008>.
- [47] J.H. Gross, *Mass Spectrometry*, New York, 2004.
- [48] S. Álvarez-Torrellas, J.A. Peres, V. Gil-Álvarez, G. Ovejero, J. García, Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials, *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 319–329, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.077>.
- [49] X. Tan, H. Li, X. Li, W. Sun, C. Jin, L. Chen, H. Wei, C. Sun, A novel isophorone wastewater treatment technology-wet electrocatalytic oxidation and its degradation mechanism study, *J. Hazard. Mater.* 389 (2020), 122035, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122035>.
- [50] J. Filip, T. Cajthaml, P. Najmanová, M. Černík, R. Zboril (Eds.), *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*, Springer US, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-29840-1>.

La tesis es una relación de amor – odio constante.

Si no lo das todo para escribir la tesis que refleja tu trabajo de más de 4 años y en muchos casos, es el único libro que vamos a escribir en nuestras vidas, ¿cuándo se supone que lo vas a dar todo en una escritura?

Estrella Serra Pérez

