

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**NUEVOS TRATAMIENTOS DE AGUAS MEDIANTE TECNOLOGÍAS
INTEGRADAS BASADAS EN EL USO DE PROCESOS AVANZADOS DE
OXIDACIÓN/REDUCCIÓN Y CARBÓN ACTIVADO**

**Presentada por
Inmaculada Velo Gala
Granada, 2013**

**NUEVOS TRATAMIENTOS DE AGUAS MEDIANTE
TECNOLOGÍAS INTEGRADAS BASADAS EN EL USO DE
PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN
Y CARBÓN ACTIVADO**

Memoria de Tesis Doctoral presentada por

Inmaculada Velo Gala para aspirar al

Grado de Doctor por la Universidad de Granada

Fdo.: Inmaculada Velo Gala

LOS DIRECTORES DE LA TESIS:

Dr. Jesús J. López Peñalver

Técnico Superior Supervisor Coordinador

Unidad de Radiología Experimental

Centro de Instrumentación Científica

Universidad de Granada

Dr. Manuel Sánchez Polo

Prof. Titular de Química Inorgánica

Universidad de Granada

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Inmaculada Velo Gala
D.L.: GR 2233-2013
ISBN: 978-84-9028-657-9

Manuel Sánchez Polo, Profesor Titular de Química Inorgánica y Jesús J. López Peñalver, Técnico Superior Supervisor Coordinador de la Unidad de Radiología Experimental del Centro de Instrumentación Científica,

CERTIFICAN QUE

Inmaculada Velo Gala, titulada en Ciencias Ambientales, ha realizado la Tesis Doctoral **“Nuevos tratamientos de aguas mediante tecnologías integradas basadas en el uso de procesos avanzados de oxidación/reducción y carbón activado”** en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada para aspirar al grado de Doctor y que, hasta donde su conocimiento alcanza, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones. La citada Tesis Doctoral reúne las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Granada, a 18 de Marzo del 2013.

Dr. Jesús J. López Peñalver

Técnico Superior Supervisor Coordinador
Unidad de Radiología Experimental
Centro de Instrumentación Científica
Universidad de Granada

Dr. Manuel Sánchez Polo

Prof. Titular de Química Inorgánica
Universidad de Granada

**CONTENIDOS Y ESTRUCTURA
DE LA TESIS**

CONTENIDOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

En esta Tesis Doctoral, se estudia la aplicación de nuevas alternativas a los sistemas de oxidación tradicionales para la eliminación de compuestos orgánicos emergentes de las aguas, considerando el medio de contraste diatrizoato sódico como compuesto modelo. Los resultados experimentales obtenidos y la discusión de los mismos se presentan en esta Memoria divididos en seis Capítulos.

El **primer Capítulo**, dedicado a la introducción del trabajo desarrollado en la Tesis, comienza analizando la problemática actual de la contaminación de las aguas por productos farmacéuticos y concretamente por el diatrizoato. En este Capítulo, también se discuten los resultados obtenidos por diferentes métodos de tratamiento para su eliminación. A continuación, se exponen los objetivos de la Tesis.

El **segundo Capítulo** aborda el estudio de la eficacia del reactivo Fenton, de las sales de Hierro (III) y de Hierro (VI), así como los procesos de oxidación basados en el uso de radiación ultravioleta (UV), UV/H₂O₂ y UV/K₂S₂O₈ en la degradación de diatrizoato en medio acuoso. Debido a la extendida aplicación de estos procesos, se estudió la influencia que sobre los mismos ejerce, la naturaleza de la matriz en estos procesos de degradación, seleccionándose como matriz de referencia, una muestra de agua superficial. Por último, se evaluó la variación de la toxicidad y del carbono orgánico total en la disolución, para cada uno de los sistemas de tratamiento utilizados.

En el **tercer Capítulo**, se exponen los resultados obtenidos al tratar, con radiación gamma, aguas contaminadas con diatrizoato. Se estudia el efecto de los parámetros operacionales (velocidad de dosis, concentración inicial de contaminante, pH) y de la presencia de diferentes aniones inorgánicos en la degradación del contaminante. Además, se evalúa la influencia de la matriz del agua (ultrapura, superficial y residual) y la evolución del carbono orgánico total y la toxicidad del medio acuoso en función de la dosis de radiación adsorbida. Los productos de degradación, así como el mecanismo involucrado también se presentan en este Capítulo.

En el **cuarto Capítulo**, se analiza el efecto que tiene la radiación gamma sobre diferentes carbones activados comerciales. Así, este Capítulo se centra, fundamentalmente, en el estudio de las modificaciones químicas y texturales que sufren los carbones activados por las diferentes especies radicalarias generadas en el proceso radiolítico del agua.

En el **quinto Capítulo**, se exponen los resultados obtenidos al tratar, con radiación gamma y carbón activado, aguas contaminadas con diatrizoato. Se profundiza en el estudio de la acción que tiene la adición de diferentes carbones activados en la degradación radiolítica del diatrizoato. Para ello, se han abordado la cinética del proceso radiolítico del compuesto en presencia de carbones activados con diferentes características químicas y texturales, el mecanismo implicado y la influencia de las características físicas y químicas de los carbones en el rendimiento del proceso conjunto.

El **sexto Capítulo** estudia el papel que juega el carbón activado en la fotodegradación catalítica del diatrizoato mediante el Proceso de Oxidación Avanzada basado en radiación UV en presencia de carbón activado. Se evalúa la influencia de las características texturales y químicas de los carbones activados, tanto originales como irradiados, en el rendimiento de la degradación y se propone el mecanismo a través del cual se potencia la degradación del contaminante en presencia de carbón.

Los resultados del trabajo de investigación realizado durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se recogen en los siguientes artículos publicados:

- ❖ Inmaculada Velo Gala, Jesús J. López Peñalver, Manuel Sánchez Polo, José Rivera-Utrilla. *Ionic X-ray contrast media degradation in aqueous solution induced by gamma radiation*. Chemical Engineering Journal. 195-196, Pages 369-376 (2012).
- ❖ Inmaculada Velo Gala, Jesús J. López Peñalver, Manuel Sánchez Polo, José Rivera-Utrilla. *Degradation of X-ray contrast media diatrizoate in different*

water matrices by gamma irradiation. Journal of Chemical Technology and Biotechnology (2013).

Los Capítulos II, IV, V y VI de la presente Tesis Doctoral recogen parte de la investigación realizada que se encuentran pendientes de publicación. A continuación se detallan los autores y título correspondiente a dichos trabajos:

- ❖ Inmaculada Velo Gala, Jesús J. López Peñalver, Manuel Sánchez Polo, José Rivera-Utrilla. *Use of salts of iron and ultraviolet radiation for degradation of contrast media diatrizoate*. *Chemical Engineering Journal* (En preparación, 2013).
- ❖ Inmaculada Velo Gala, Jesús J. López Peñalver, Manuel Sánchez Polo, José Rivera-Utrilla. *Surface modification of activated carbon by gamma irradiation*. *Carbon* (En preparación, 2013).
- ❖ Inmaculada Velo Gala, Jesús J. López Peñalver, Manuel Sánchez Polo, José Rivera-Utrilla. *Removal of X-ray contrast media diatrizoate using gamma radiation and activated carbon simultaneously*. *Applied Catalysis B: Environmental* (En preparación, 2013).
- ❖ Inmaculada Velo Gala, Jesús J. López Peñalver, Manuel Sánchez Polo, José Rivera-Utrilla. *Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase*. *Applied Catalysis B: Environmental* (En preparación, 2013).

Los resultados más relevantes de esta Tesis Doctoral se han presentado, además, en los siguientes congresos científicos:

- ❖ XI Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). Badajoz, España, Octubre 2011.
- ❖ 7th ANQUE International Congress. Oviedo, España, Junio 2010.



ÍNDICE

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN

1

1. PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN EL MEDIO AMBIENTE.LOS MEDIOS DE CONTRASTE	3
2. MEDIOS DE CONTRASTE: PRESENCIA EN EL MEDIO AMBIENTE Y RIESGOS ASOCIADOS	5
3. ESTUDIOS PREVIOS DE DEGRADACIÓN DE DIATRIZOATO SÓDICO	10
3.1- Degradación por tratamientos biológicos	10
3.2- Degradación por tratamientos químicos	12
4. FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS APLICADOS	16
4.1- Radiolisis	18
4.2- Procesos basados en el uso de sales de hierro	21
4.2.1- Reactivo Fenton	22
4.2.2- Reactivo Fenton- <i>like</i>	22
4.2.3- Sales Fe (VI)	23
4.3- Radiación ultravioleta: fotolisis directa, UV/H₂O₂, UV/ K₂S₂O₈	23
4.4- Fotocatálisis heterogénea	26
5. OBJETIVOS DEL TRABAJO PRESENTADO EN LA TESIS DOCTORAL	29
6. BIBLIOGRAFÍA	31

CAPÍTULO II.

USO DE SALES DE HIERRO Y RADIACIÓN ULTRAVIOLETA PARA LA DEGRADACIÓN DEL MEDIO DE CONTRASTE DIATRIZOATO

47

1. INTRODUCCIÓN	49
2. EXPERIMENTAL	50
2.1- Materiales	50
2.2- Reactor para sales de hierro	50
2.3- Degradación de diatrizoato mediante proceso Fenton	51
2.4- Degradación de diatrizoato mediante proceso Fenton-like	51
2.5- Degradación de diatrizoato mediante sales de Fe (VI)	51
2.6- Degradación de diatrizoato mediante los procesos UV, UV/H₂O₂ y UV/K₂S₂O₈	52
2.7- Determinación de la constante de velocidad de reacción de diatrizoato sódico con el radical SO₄^{•-}	53
2.8- Recogida y caracterización de las aguas procedentes de estaciones de tratamiento	53
2.9- Métodos de análisis	54
2.9.1- Determinación de diatrizoato en disolución acuosa	54
2.9.2- Determinación de la concentración de atracina	54
2.9.3- Determinación de Carbono Orgánico Total	55
2.9.4- Determinación de la toxicidad de los subproductos de degradación	55
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
3.1- Reactivo Fenton	56
3.2- Sistema Fenton-like	59
3.3- Sistema basado en Fe (VI)	62
3.4- Sistemas basados en radiación ultravioleta	65
3.4.1- Radiación UV	65
3.4.2- Proceso UV/H ₂ O ₂	67
3.4.3- Proceso UV/K ₂ S ₂ O ₈	69
3.5- Influencia de la matriz de agua en los POAs	72
3.6- Toxicidad y Carbono Orgánico Total	74

4. CONCLUSIONES	76
------------------------	-----------

5. BIBLIOGRAFÍA	75
------------------------	-----------

CAPÍTULO III.

DEGRADACIÓN DEL MEDIO DE CONTRASTE DIATRIZOATO

INDUCIDA POR RADIACIÓN GAMMA EN DISOLUCIÓN ACUOSA	83
--	-----------

1. INTRODUCCIÓN	85
------------------------	-----------

2. EXPERIMENTAL	86
------------------------	-----------

2.1- Materiales	86
------------------------	-----------

2.2- Fuente de irradiación	86
-----------------------------------	-----------

2.3- Recogida y caracterización de las aguas procedentes de estaciones de tratamiento	87
--	-----------

2.4- Métodos de análisis	87
---------------------------------	-----------

2.4.1- Determinación de diatrizoato en disolución acuosa	87
--	----

2.4.2- Determinación de Carbono Orgánico Total	88
--	----

2.4.3- Determinación de la toxicidad de los subproductos de degradación	88
--	----

2.4.4- Determinación de rendimiento radioquímico (G-value y G_0)	88
---	----

2.4.5- Identificación de los subproductos de degradación del diatrizoato	89
---	----

2.4.6- Determinación de la constante de dosis	90
---	----

2.4.7- Constante de velocidad de reacción del diatrizoato con el radical hidrógeno	91
---	----

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
----------------------------------	-----------

3.1- Degradación de diatrizoato por radiación gamma	91
--	-----------

3.2- Determinación de la constante de velocidad de reacción de diatrizoato con el radical hidrógeno	98
--	-----------

3.3- Efecto del pH inicial del medio	99
---	-----------

3.4- Efecto de la dosis de H ₂ O ₂	102
3.5- Influencia de los aniones Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ y CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻ en la degradación del diatrizoato	103
3.6- Efecto de la matriz de agua en el proceso de radiolisis	107
3.7- Determinación de subproductos de degradación	109
3.8- Evolución de la toxicidad y el carbono orgánico total durante el proceso de radiolisis	114
4. CONCLUSIONES	116
5. BIBLIOGRAFÍA	117
CAPÍTULO IV.	
MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL CARBÓN ACTIVADO MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA	123
<hr/>	
1. INTRODUCCIÓN	125
2. EXPERIMENTAL	128
2.1- Materiales	128
2.2- Fuente de irradiación	129
2.3- Metodología de irradiación de los carbones activados	129
2.4- Métodos de análisis	131
2.4.1- Análisis elemental	131
2.4.2- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	132
2.4.3- Determinación del pH del punto de carga cero	132
2.4.4- Determinación de la acidez y basicidad total	133
2.4.5- Propiedades texturales	134
2.4.5.A- Aplicación del modelo BET	134
2.4.5.B- Cálculo del volumen total de poros (V _T)	136
2.4.5.C- Método Dubinin-Radushkevich	136

2.4.5.D- Método t	137
2.4.6- Espectro de reflectancia difusa (DRS)	138
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	139
3.1- Características de los carbones activados	139
3.1.1- Análisis elemental	139
3.1.2- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	141
3.1.3- pH_{PZC} y acidez y basicidad totales	153
3.1.4- Propiedades texturales de los carbones activados originales e irradiados	156
3.2- Propiedades ópticas de los carbones activados	158
4. CONCLUSIONES	166
5. BIBLIOGRAFÍA	166
 CAPÍTULO V. ELIMINACIÓN DE DIATRIZOATO MEDIANTE EL USO SIMULTÁNEO DE RADIACIÓN GAMMA Y CARBÓN ACTIVADO	 177
<hr/>	
1. INTRODUCCIÓN	179
2. EXPERIMENTAL	180
2.1- Materiales	181
2.2- Fuente de irradiación	182
2.3- Determinación de diatrizoato en disolución acuosa	182
2.4- Caracterización física y química de los carbones activados	182
2.5- Cinéticas de adsorción de diatrizoato en los carbones activados	183
2.6- Cinéticas de degradación de diatrizoato mediante radiolisis	183
2.7- Radiolisis de diatrizoato en presencia de carbón activado	184
2.8- Estudio de los radicales responsables de la degradación durante la radiolisis	184

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	186
3.1- Degradación de diatrizoato por radiación gamma	186
3.2- Eliminación de diatrizoato mediante radiación gamma en presencia de carbón activado (GM/CA)	187
3.2.1- Influencia de la dosis de carbón activado	187
3.2.2- Influencia del tipo de carbón activado	191
3.2.3- Influencia de las especies radicalarias generadas en el proceso radiolítico del agua	198
4. CONCLUSIONES	203
5. BIBLIOGRAFÍA	204
CAPÍTULO VI.	
EL CARBÓN ACTIVADO COMO FOTOCATALIZADOR DE REACCIONES EN DISOLUCIÓN ACUOSA	211
<hr/>	
1. INTRODUCCIÓN	213
2. EXPERIMENTAL	214
2.1- Materiales	214
2.2- Determinación de diatrizoato en disolución acuosa	215
2.3- Análisis del espectro de absorción UV-Visible de diatrizoato	215
2.4- Tratamiento de carbones activados mediante radiación gamma	215
2.5- Caracterización química y textural de los carbones irradiados	218
2.6- Fotólisis de diatrizoato	221
2.7- Degradación de diatrizoato por el proceso UV/Carbón activado	221
2.8- Cinéticas de adsorción de diatrizoato en los carbones activados	222
2.9- Fotodegradación de diatrizoato en presencia de carbones saturados	222
2.10- Obtención de los espectros de reflectancia difusa (DRS)	222

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	223
3.1- Degradación de diatrizoato por fotólisis directa	223
3.2- Degradación de diatrizoato con luz UV en presencia de carbón activado	225
3.3-Influencia de la química superficial del carbón activado en la degradación de diatrizoato mediante el proceso UV/CA	229
3.4-Influencia de la presencia de oxígeno disuelto	238
3.5-Reutilización de los carbones activados en el proceso UV/CA	239
4. CONCLUSIONES	242
5. BIBLIOGRAFÍA	243
CONCLUSIONES	249
<hr/>	
CONCLUSIONES	251

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN EL MEDIO AMBIENTE. LOS MEDIOS DE CONTRASTE.

El agua es un recurso natural imprescindible para la sostenibilidad del medio ambiente y en consecuencia, para la vida humana. A pesar de esta evidencia, el desarrollo económico ha estado unido al uso inadecuado de este recurso, lo que ha desencadenado el deterioro de su calidad. Con la implantación de diferentes medidas, tanto legislativas como tecnológicas, encaminadas a detectar y paliar la presencia de contaminantes, la lista de nuevos compuestos químicos potencialmente peligrosos se ha visto notablemente incrementada, y por tanto, la necesidad de investigar sobre nuevas medidas que eviten la contaminación del agua y los riesgos que se derivan de ella.

Actualmente, existe un creciente interés en el reconocimiento de nuevos compuestos químicos potencialmente peligrosos para la salud humana y de los ecosistemas [1]. A dichos compuestos se les denomina *contaminantes emergentes* y, aunque su presencia en el medio ambiente no es nueva, sí lo es la preocupación por las consecuencias que pueda tener su presencia en los ecosistemas. Los daños que pueden causar resultan difíciles de precisar por motivos tales como: las pequeñas concentraciones en las que están presentes, la simultaneidad con otros compuestos en el medio, el desconocimiento de sus productos de degradación y su potencial efecto acumulativo, entre otros. Estos contaminantes orgánicos se liberan de forma continua en el medio ambiente como consecuencia de su uso en la industria, la atención médica, la agricultura, los bienes de consumo y actividad en el hogar. En el conjunto de contaminantes emergentes, están incluidos gran variedad de compuestos de uso habitual como son aditivos para combustibles, productos de cuidado personal, pesticidas, tensioactivos, productos farmacéuticos, [2, 3] etc.

La consideración de algunos de ellos como contaminantes emergentes es relativamente reciente, especialmente los denominados como *Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal* (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) [4-9]. Los PPCPs se refieren, en general, a un gran número de compuestos químicos de

naturaleza orgánica, ampliamente consumidos por la sociedad moderna, y en el que se incluyen: cosméticos (cremas, perfumes, maquillajes), productos de uso doméstico (desengrasantes, limpia cristales, detergentes) y, principalmente, productos farmacéuticos de muy diversa índole que son utilizados en el tratamiento y prevención de las enfermedades en seres humanos y en animales [4].

La detección de los PPCPs en las aguas se debe a actividades humanas relacionadas con la higiene personal, residuos de la industria farmacéutica, residuos hospitalarios, productos farmacéuticos utilizados con fines terapéuticos y lixiviados de vertederos, entre otros. La escalada en el número y cantidad de medicamentos consumidos y la desconcertante variedad y cantidad de productos de higiene personal, han dado lugar a la fabricación de decenas de miles de nuevas y complejas sustancias químicas, que son introducidas en el medioambiente en grandes cantidades, y de las que se desconoce, incluso, su comportamiento químico y, mucho más, su impacto ambiental.

Entre los fármacos que han sido detectados en los sistemas acuáticos, por su potencial peligrosidad destacan los anticonceptivos, analgésicos, antiinflamatorios, esteroides, antibióticos, antiepilépticos, beta-bloqueantes y medios de contraste utilizados en las exploraciones con fines diagnósticos [10]. De entre todos ellos, nos centraremos en los medios de contraste empleados en el diagnóstico mediante técnicas de imagen, debido a su resistencia frente a los tratamientos convencionales de las aguas urbanas, lo que origina una creciente acumulación en el entorno. Los medios de contraste yodados (ICM) se consideran uno de los PPCPs de alto riesgo y, por tanto, es necesario profundizar en el conocimiento de los efectos a su exposición a largo plazo para la salud, así como en el uso de nuevos tratamientos que faciliten su eliminación de las aguas [5].

En los últimos años el uso de ICM ha aumentado considerablemente debido al fuerte incremento que han experimentado los procedimientos de diagnóstico basados en la obtención de imágenes. Este hecho, ha dado lugar a que el consumo mundial de los medios de contraste derivados del benceno triodado sea unas 3500 toneladas por año [7, 11, 12]. Los ICM se emplean en la obtención de imágenes para el diagnóstico en

tejidos blandos, órganos internos y vasos sanguíneos, y puede administrarse en humanos en dosis de hasta 200 g por sesión de diagnóstico, siendo excretados sin transformar por el organismo [13, 14].

Los ICM se pueden clasificar como iónicos o no iónicos, dependiendo de los sustituyentes presentes en las posiciones 1, 3 y 5 del anillo bencénico. Los primeros, poseen un grupo carboxílico terminal y en solución acuosa, se encuentran disociados, lo que les confiere una mayor osmolaridad¹; a este grupo pertenece el medio de contraste diatrizoato sódico (DTZ). Los de tipo no iónico, se obtienen mediante la combinación de un medio de contraste ácido con un azúcar o un alcohol polivalente, de manera que cuando se encuentra en disolución no se disocian, constituyendo una partícula eléctricamente neutra y poseen una baja osmolaridad (ejemplos de ICM no iónicos son los compuestos iopromida, iopamidol e iomeprol).

2. MEDIOS DE CONTRASTE: PRESENCIA EN EL MEDIO AMBIENTE Y RIESGOS ASOCIADOS

Los ICM han sido detectados en aguas residuales domésticas y procedentes de hospitales [14-20], cuyo destino son las estaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas, en donde estos compuestos, mediante los tratamientos convencionales implantados en dichas instalaciones, no son degradados, como demuestra el hecho de haber sido detectados en los efluentes entrada a dichas instalaciones y en las aguas una vez tratadas [15, 19, 21, 22]. Por tanto, los sistemas convencionales de tratamiento de las aguas residuales urbanas no son adecuados para el tratamiento de este tipo de contaminantes. Como consecuencia de ello, los ICM son vertidos al medio ambiente donde han sido detectados en aguas superficiales [15, 17, 19, 23] y subterráneas [18, 19, 24] e incluso, en aguas destinadas a consumo humano [17, 22, 23, 25]. En la Tabla 1, se recogen las concentraciones de ICM encontradas en las diferentes etapas del ciclo del agua.

¹ La osmolaridad se define como la concentración molecular de todas las partículas osmóticamente activas contenidas en una solución.

Tabla 1. Ejemplos de concentraciones (ng L^{-1}) de ICM medidos en diferentes aguas.

Compuesto	Tipo de agua	Concentración (ng L^{-1})	País	Ref
Diatrizoato	Agua superficial	230	Alemania	[19]
	Salida EDAR	4100		
	Entrada EDAR	3300		
	Agua subterránea	30		
Diatrizoato	Agua superficial	2000	Alemania	[17]
	Agua potable	1200		
	Salida EDAR	1140		
Diatrizoato	Agua superficial	110-140	Alemania	[16]
	Agua potable	60		
Diatrizoato		1200	Alemania	[13]
Diatrizoato	Agua subterránea	1100	Alemania	[18]
Diatrizoato	Entrada EDAR	10800	Australia	[15]
	Salida EDAR	2010-2730		
Iohexol	Entrada EDAR	10200	Australia	[15]
	Salida EDAR	1570-10700		
Iohexol	Agua superficial	40-86	Alemania	[23]
Iomeprol	Entrada EDAR	1600	Alemania	[19]
	Salida EDAR	1300		
	Agua superficial	100		
Iomeprol	Entrada EDAR	10200	Australia	[15]
Iomeprol	Agua superficial	100-160	Alemania	[23]
Iopamidol	Agua subterránea	300	Alemania	[18]
Iopamidol	Entrada EDAR	4300	Alemania	[19]
	Salida EDAR	4700		
	Agua superficial	490		
	Agua subterránea	160		
Iopamidol	Entrada EDAR	10500	Australia	[15]
	Salida EDAR	560		
Iopamidol	Agua superficial	210	Alemania	[23]
Iopamidol	Salida EDAR	590	Alemania	[16]
	Agua superficial	180-300		
	Agua potable	70		
Iopromida	Salida EDAR	1170-4030	Corea (Sur)	[26]
	Agua superficial	20-361		
	Agua potable	< 1.0		
Iopromida	Entrada EDAR	6600	España	[21]
	Salida EDAR	9300		

Tabla 1 (Continuación). Ejemplos de concentraciones (ng L^{-1}) de ICM medidos en diferentes aguas.

Compuesto	Tipo de agua	Concentración (ng L^{-1})	País	Ref
Iopromida	Entrada EDAR	7500	Alemania	[19]
	Salida EDAR	8100		
	Agua superficial	100		
	Agua subterránea	<10		
Iopromida	Entrada EDAR	< 17	USA	[22]
	Salida EDAR	4.6		
	Agua superficial	2.2		
	Agua potable	4.6		
Iopromida	Agua subterránea	168	Australia	[22]
Iopromida	Salida EDAR	152-2670	Corea (Sur)	[22]
Iopromida	Entrada EDAR	10700	Australia	[15]
	Salida EDAR	1580		
Iopromida	Agua superficial	76-100	Alemania	[23]
Iopromida	Agua superficial	1600	Alemania	[17]
	Agua potable	< 50		
Iopromida	Salida EDAR	3070	Alemania	[16]
	Agua superficial	150		
	Agua Potable	40		

El problema se agudiza aún más si se considera el hecho de que estos compuestos se han detectado en las aguas subterráneas y superficiales utilizadas para consumo humano, sistemas de riego y en los lodos procedentes de depuradoras reutilizados como abono para la agricultura, habiéndose determinado valores del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [17, 27]; incluso se ha encontrado el contraste yodado diatrizoato sódico en el agua de bebida, lo que supone una ingesta de $0.17 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ de diatrizoato sódico para un consumo medio de agua de $2 \text{L}\cdot\text{d}^{-1}$, valores determinados en estudios realizados sobre el agua potable en Alemania [28-30].

Ternes *et al.* 2000, estudiaron la presencia de medios de contraste yodados - diatrizoato, iopamidol, iopromida y iomeprol - en las aguas residuales municipales de Alemania, en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, ríos y aguas subterráneas [19]. Se encontraron los cuatro compuestos en todos los medios

acuáticos, con una concentración media de $4.10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para el diatrizoato a la entrada de las estaciones depuradoras de aguas residuales, sin existir evidencias de degradación de dicho compuesto.

Buseti *et al.* 2008, detectaron concentraciones similares para dicho compuesto en los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales tanto en el tratamiento secundario como en el terciario. También se detectó en muestras de una planta de tratamiento avanzado de fangos activados de aguas residuales y en una planta de reciclaje de agua por microfiltración y ósmosis inversa en Perth, Australia, midiéndose una concentración de $10.80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de diatrizoato a la entrada de las instalaciones [15].

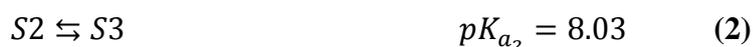
Ante esta situación, se han llevado a cabo estudios de degradación, tanto mediante el uso de procesos biológicos como químicos, obteniendo como resultado, la escasa degradación de los ICM junto con la nula mineralización de estos compuestos [19, 31-33]. Esta persistencia, junto con su alta solubilidad en agua, supone un problema desde el punto de vista medioambiental.

La toxicidad de los ICM está determinada por su propiedades lipofílicas y por su capacidad de provocar eventos electrofisiológicos en los organismos vivos. La primera de estas capacidades, incrementa la afinidad del ICM por las proteínas, su toxicidad y su predisposición para provocar reacciones generales en el organismo. Esto es más probable en los ICM de tipo iónico, los cuales presentan además, la capacidad de disociarse en partículas cargadas eléctricamente, las cuales pueden influir en los eventos electrofisiológicos del organismo, como por ejemplo, la transmisión del impulso en el sistema nervioso central y periférico, así como en el sistema cardiovascular, lo que produce una serie de efectos no deseados en los organismos vivos. Así, los medios de contraste no iónicos presentan menor riesgo potencial para el medio ambiente ya que la hidrofilia y la ausencia de cargas eléctricas, se traduce en menor unión con las proteínas, menor inhibición enzimática y escaso efecto sobre la función de las membranas biológicas [5, 30, 34].

Por último, queda señalar que al incremento en el uso de medios de contraste iodados, su persistencia en el medio y el desconocimiento de los posibles efectos perjudiciales que tanto estos compuestos como sus metabolitos pueden generar, hay que añadir el hecho de que los medios de contraste iodados son los principales contribuyentes a la carga total de compuestos orgánicos halógenos absorbibles existentes en el medio [7, 11, 35-37], siendo éste un parámetro contemplado como sustancia contaminante a regular en la legislación vigente (Anexo 3 de la Ley 16/2002 de prevención y control integrados de la contaminación, BOE N°157, de 2 de julio de 2002).

Por presentar un riesgo mayor para los organismos vivos de los ecosistemas acuáticos, se seleccionó el medio de contraste iónico diatrizoato sódico (DTZ) para el estudio de las diferentes vías de degradación que se abordan en la presente Tesis Doctoral. El diatrizoato sódico se utiliza en los hospitales desde los años cincuenta, en imágenes de radiodiagnóstico del sistema vascular y el flujo sanguíneo. Presenta una elevada polaridad, es muy estable y químicamente inerte, como demuestra el hecho de que, transcurrida varias horas tras su aplicación, se elimina por la orina o heces sin metabolizar. Por tanto, este compuesto se incorporará a los efluentes de entrada de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas, las cuales no están preparadas para su eliminación.

El diatrizoato sódico es un derivado del 2, 4, 6-triyodobenceno, con tres átomos de yodo unidos a un anillo aromático en posiciones 2, 4 y 6; el resto de grupos funcionales del anillo lo constituyen un grupo carboxílico en posición 1 y dos grupos amida en posición 3, 5. Este compuesto presenta tres pK_a (equilibrios mostrado en las reacciones 1-3) [38], mostrándose en la Figura 1, el diagrama de especies de cada una de las formas protonadas y/o desprotonadas que puede presentar el diatrizoato en función del pH del medio.



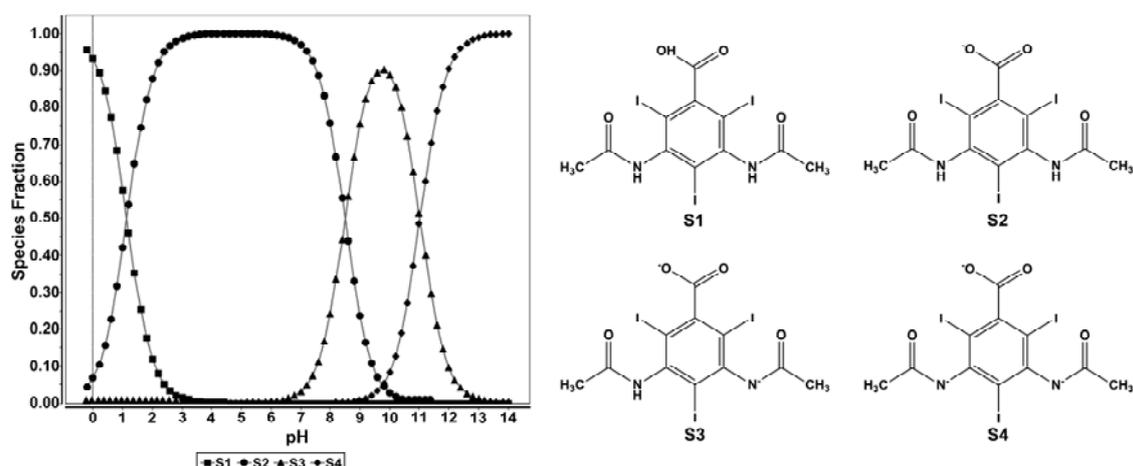


Figura 1. Diagrama de especies del Diatrizoato en función del pH del medio.

El diatrizoato no se mineraliza en el medio ambiente [6, 31] pero puede degradarse, formando como resultado subproductos estables y potencialmente más perjudiciales que el compuesto de partida [13, 31, 32]. Así, tanto el medio de contraste como los posibles derivados de su degradación, aumentan su concentración en el medio y posibilitan su acumulación en la cadena alimentaria, con los consecuentes efectos nocivos que pueden generar en los seres vivos. Existen estudios que revelan su potencial efecto tóxico para el sistema renal de animales y humanos [39, 40]. Además, la descomposición del diatrizoato en el medio, libera los grupos amino que pueden actuar como carcinogénicos y/o mutagénicos [34].

Por todo lo expuesto y, aunque a día de hoy, resulte aún imposible evaluar los efectos que la exposición continuada a este tipo de sustancias puede tener, el medio de contraste diatrizoato se ha convertido en un contaminante emergente cuya presencia en el medio acuático es necesario tratar de forma adecuada.

3. ESTUDIOS PREVIOS DE DEGRADACIÓN DE DIATRIZOATO SÓDICO

3.1- Degradación por tratamientos biológicos

El diatrizoato sódico (DTZ) se presenta como el medio de contraste más resistente a la biodegradación [31, 32]. Además, diferentes estudios muestran [6, 19, 23, 31, 41], que

el DTZ es un compuesto que no se elimina en un grado apreciable con los tratamientos biológicos clásicos de las plantas de tratamiento de aguas residuales, detectándose en todas las etapas del ciclo del agua. Resulta difícil extraer conclusiones generales acerca de las concentraciones determinadas para este compuesto, ya que los estudios de seguimiento se hicieron en diversas regiones geográficas, en medios y momentos muy variados; no obstante, se puede concluir que el medio de contraste diatrizoato ha sido detectado en los efluentes de estaciones depuradoras, aguas superficiales y subterráneas en diferentes concentraciones [23, 28, 41-43]. También los valores de la constante de degradación biológica ($L \cdot g_{ss}^{-1} \cdot d^{-1}$) calculados en sistemas tradicionales de fangos activados en depuración de aguas residuales, con valores inferiores a 0.1 para diatrizoato [44], indican una degradación inferior al 20% del compuesto.

Los estudios de biodegradación realizados han obtenido resultados muy dispares en lo que se refiere a los niveles de degradación del DTZ, pero tienen en común el hecho de obtener como subproductos de degradación, metabolitos estables más contaminantes que el producto original.

Kalsch 1999, estudió la degradación del medio de contraste yodado diatrizoato mediante fangos activados [31]. Los resultados obtenidos mostraron que la degradación del diatrizoato por este sistema, tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas, fue muy baja lo que sugiere que esta sustancia no es retenida en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Los resultados concluyeron que el diatrizoato sí se transforma en diferentes subproductos, no observándose mineralización del DTZ, y los metabolitos formados permanecían estables en la mayoría de los casos. Si a este hecho se le suma la propiedad que poseen estos compuestos, de ser altamente hidrófilos, se corrobora el resultado de que no son adsorbidos por los sólidos de lodos activados. Por lo tanto, el diatrizoato y sus subproductos de degradación pueden alcanzar las diferentes partes del ciclo del agua.

Joss *et al.* 2006, estudiaron el diatrizoato, junto con otros veinticuatro productos farmacéuticos, hormonas y fragancias, bajo condiciones típicas de las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales urbanas [44]. Los distintos

compuestos en estudio, se agruparon en tres subunidades en función del valor de su constante de degradación biológica obtenida en las condiciones de experimentación que simulaban una planta de tratamiento por fangos activados y un biorreactor de membrana. La conclusión obtenida fue que las plantas de tratamiento tradicionales no están preparadas para la eliminación de este tipo de compuestos pues sólo cuatro de los estudiados se degradaron en más del 90%; el compuesto diatrizoato no se encontraba entre ellos, con una constante de degradación biológica inferior a $0.1 \text{ L gss}^{-1} \text{ d}^{-1}$ para ambos procedimientos.

Kormos *et al.* 2010 propone un sistema de tratamiento consistente en un lecho microbiano en agua sobre sedimentos procedentes de ríos, en contacto con la disolución de DTZ. Al igual que en el resto de procesos biológicos, la biotransformación de DTZ es nula, sin embargo, sí se degradan por este sistema, los ICM no iónicos estudiados (iopamidol, iomeprol, iohexol) [45].

Rode *et al.* 1998 llevaron a cabo la descomposición de DTZ por medio de la actuación del hongo *Trametes versicolor*. Las conclusiones de este estudio muestran que el 85% del medio de contraste era transformado a los 30 días de exposición y que además, la adición de 0.1 mM de DTZ al medio, inhibía el crecimiento del hongo, a los 14 días, en un 33% [46].

3.2- Degradación por tratamientos químicos

Tras quedar patente su resistencia a los tratamientos convencionales en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas, se estudió la degradación del compuesto diatrizoato mediante el uso de diferentes procesos de oxidación avanzada.

Ternes *et al.* 2003, en base a los tratamientos de las agua residuales, desarrollados en plantas piloto, basados en procesos de ozonización y de radiación ultravioleta, en este último caso con fines de desinfección, propone su uso en la eliminación del DTZ [47]. Los resultados obtenidos mostraban que al finalizar el tratamiento, seguía detectándose el DTZ en concentraciones apreciables. Así; cuando se empleaba el tratamiento con

ozono, en una concentración de 15 mg L^{-1} , la eficiencia de eliminación del diatrizoato no superaba el 14%; al aplicar radiación UV se alcanzaba el 25%; y al aplicar el sistema combinado radiación UV y de peróxido de hidrógeno se obtenía un valor máximo de degradación del 36%.

Baus *et al.* 2004 estudiaron la degradación de los ICMs, tanto iónicos como no iónicos, mediante procesos de ozonización. En el caso de los ICMs no iónicos se alcanzaban porcentajes de degradación superiores los obtenidos para contraste iónicos. En el caso del DTZ, para una concentración inicial de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, se observaba que el porcentaje degradado dependía del pH de trabajo, de manera que para un pH=6.0 el DTZ no se degradaba, mientras que para una pH=8.0, se alcanzaban porcentajes de eliminación del 30% y del 55%, cuando los tratamientos se llevaban a cabo en ausencia y en presencia de peróxido de hidrógeno, respectivamente [48].

Seitz *et al.* 2006 estudiaron la eliminación de cinco medios de contraste yodados, iónicos y no iónicos, durante el tratamiento de agua potable en una estación de potabilización de aguas mediante una combinación de procesos de coagulación/floculación, ozonización intermedia, filtración en línea y la adsorción sobre carbón activado. El porcentaje de eliminación del DTZ, tras cada uno de los procesos reseñado, fue nulo, lo que no ocurría con los ICMs no iónicos (iomeprol, iopromida, iopamidol, iohexol), para los cuales se alcanzaban porcentajes de eliminación del 70% [25].

J. Real *et al.* 2009, estudiaron además de la degradación del diatrizoato por ozono y radiación ultravioleta, el proceso oxidativo Fenton [49]; los experimentos se relacionaron con diferentes sistemas de aguas naturales como son agua mineral comercial, aguas subterráneas y aguas superficiales. El compuesto diatrizoato demostró una gran resistencia a los tratamientos de ozono y una mejor respuesta al uso de los sistemas basados en radiación ultravioleta.

Recientemente, Sugihara *et al.* 2013 degradaron este medio de contraste mediante radiación UV-A, empleando como catalizador el óxido de titanio [50], alcanzando un

porcentaje de eliminación del 65%, tras 1 hora de tratamiento. Sin embargo, cabe señalar que la aplicación de este sistema requería de la adición de una concentración elevada de TiO_2 , lo que hace disminuir la eficacia del sistema.

Gur-Reznik *et al.* 2011 propone la eliminación del diatrizoato mediante plasma no térmico. Dicho sistema de tratamiento permite alcanzar porcentajes de degradación del 100% tras 6 horas de tratamiento, para una concentración inicial de $65 \mu\text{g L}^{-1}$ de DTZ en agua ultrapura. También, estudió la influencia de la matriz acuosa en el porcentaje de eliminación del DTZ, reduciéndose el porcentaje degradado al 70%, cuando se empleaba como matriz de referencia los efluentes procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas, y el porcentaje se reducía al 25% cuando consideraba como matriz de referencia la salmuera [51].

Por último, cabe señalar otros estudios de degradación basados en la actividad catalítica del paladio; Hennebel *et al.* 2010 utilizaron nanopartículas de paladio biogénicas, tanto en suspensión como soportadas en membranas de polisulfona, consiguiendo la deshalogenación de 20mg L^{-1} de DTZ, en porcentajes del 100% y de 77%, respectivamente [52]. Knitt *et al.*, 2007, mediante un tratamiento reductor en agua saturada con gas hidrógeno en combinación con catalizadores de paladio y níquel poroso, obtuvieron porcentajes de deshalogenación para el DTZ del 100% [53].

La revisión bibliográfica realizada revela que los sistemas usuales de tratamiento de las aguas residuales urbanas se muestran ineficaces en el tratamiento de los contrastes iodados. El comportamiento de los ICMs no iónico e iónico difiere el uno del otro en cuanto a la eficacia que muestran los PAOs estudiados en su eliminación, resultando los contrastes ICMs iónicos más resistente a los tratamientos. El porcentaje eliminado de DTZ depende tanto del sistema de tratamiento considerado como de la naturaleza de la matriz acuosa.

Finalmente, con el fin de recoger y comparar la eficacia de todos los tratamientos aplicados hasta la actualidad en la eliminación del DTZ, se muestran en la Tabla 2 los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos considerados. Es interesante

destacar que, independientemente de los porcentajes de degradación del compuesto original que se obtengan, no se consigue la mineralización del DTZ inicial en grado alguno.

Tabla 2. Estudios previos de degradación biológica y química de diatrizoato sódico.

DTZ ₀	Tratamiento	% degradación	Ref
35.28 μM (20 mg L^{-1})	Tratam. biológico, fangos activados (aerobio y anaerobio)	7	[31]
20 μM	Fotocatálisis, UV-A TiO_2 (1 g L^{-1})	65	[50]
500 ng L	ETAP: coagulación/floculación, ozonización intermedia, filtración en línea y adsorción sobre carbón activado	0	[25]
10 $\mu\text{g L}^{-1}$	Ozono (1.5 mg L^{-1}): pH 6 pH 8 pH 8 + H_2O_2	0 30 55	[48]
5.7 $\mu\text{g L}^{-1}$	Ozono (15 mg L^{-1}) Ozono (15 mg L^{-1}) + UV Ozono (15 mg L^{-1}) + H_2O_2	14 36 25	[47]
1 mM	Descomposición biológica por <i>Trametes versicolor</i> .	85	[46]
1000 mg L^{-1}	Sistema en lecho de agua, microorganismos y sedimentos naturales	0	[45]
20 mg L^{-1}	Catálisis: ▪ Nanopartículas de paladio biogénicas en suspensión. ▪ Nanopartículas de paladio biogénicas soportadas en membranas de polisulfona.	100 70	[52]
12.3 mg L^{-1} (20 μM)	Catálisis: tratamiento reductor en agua con gas hidrógeno (800 μM), en combinación con catalizadores de paladio y níquel poroso.	100	[53]
65 $\mu\text{g L}^{-1}$	plasma no térmico: En agua ultrapura En agua residual En salmuera	100 70 25	[51]

Tabla 2 (continuación). Estudios previos de degradación biológica y química de diatrizoato sódico.

DTZ ₀	Tratamiento	% degradación	Ref
50 μM	▪ Ozono (70μM)	34	[54]
	▪ UV (254nm) + H ₂ O ₂ (0.2mM)	91.9	
	▪ Ozono (40 mg·L ⁻¹) + H ₂ O ₂ (5mM)	12.9	
	▪ Fotofenton (UV=254nm; Fe ²⁺ =0.1mM;H ₂ O ₂ =0.5mM)	64.70	
	▪ Fenton (Fe ²⁺ =0.5mM; H ₂ O ₂ =0.5)	41.50	
5 μM	Sistema convencional fangos activados	0	[44]
	Fangos activados/reactor de membranas	0	

4. FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LOS SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS APLICADOS

El hecho de la existencia de contaminantes que resisten a las tecnologías convencionales empleadas en su eliminación, como es el caso del compuesto señalado, ha originado la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías destinadas tanto al tratamiento de aguas residuales industriales y/o municipales, como a las aguas usadas para consumo. Es precisamente dentro de este contexto, en el que cobra especial significado los sistemas de tratamiento de aguas que en este trabajo se desarrollan.

En los últimos años, las tecnologías conocidas como *procesos de oxidación avanzada* (POAs), aplicables en tratamientos terciarios, han demostrado ser muy eficientes en la oxidación de un elevado número de compuestos orgánicos e inorgánicos. Este tipo de procesos se fundamenta en la generación de especies radicalarias altamente oxidantes, en cantidades suficientes como para interactuar con los compuestos orgánicos; estos radicales libres son especies altamente reactivas, capaces de reaccionar con la mayor parte de las moléculas orgánicas, con constantes de velocidad de reacción muy elevadas que oscilan entre 10^6 - 10^9 M⁻¹s⁻¹. Como resultado, el contaminante será oxidado hasta transformarlo en otras estructuras más simples e incluso, lograr su completa mineralización.

El radical más relevante en estos procesos es el radical hidroxilo (HO^\bullet) gracias a su elevado potencial de oxidación (2.80 V), únicamente superado por el Flúor (3.06 V). El radical hidroxilo es capaz de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose, a su vez, radicales orgánicos libres que pueden reaccionar con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, que da inicio una serie de reacciones de degradación oxidante que puede conducir a la completa mineralización del contaminante. Además, los radicales hidroxilos pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno [55-59].

La vía por la que pueden generarse estos radicales altamente oxidantes, especialmente el hidroxilo, es el aspecto que diferencia unos procesos de otros. La clasificación más extendida de estos sistemas, es la que se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Tecnologías basadas en procesos de oxidación avanzada utilizadas en el tratamiento de aguas.

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS
- Oxidación en agua sub/supercrítica	- UV de vacío (UVV)
- Reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	- Fotocatálisis heterogénea
- Oxidación electroquímica	- Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
- Radiólisis	- Ozonización y radiación ultravioleta (UV/O_3)
- Plasma no térmico	- Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)
- Ultrasonidos	- Peroxodisulfato y radiación ultravioleta ($\text{UV}/\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$)
- Ozonización:	
- En medio alcalino (O_3/OH^-)	
- En presencia de peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	
- Catalítica	

De las tecnologías expuestas en la tabla anterior, en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, se han analizado las posibilidades que presentan para eliminar y degradar el medio de contraste Diatrizoato sódico, los procesos de oxidación fotoquímica por

radiación ultravioleta directa y con diferentes agentes oxidantes (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{O}_8\text{S}_2$), por acción de diferentes sales de hierro (Fe (II), Fe (III), Fe (VI)) y aplicación de radiación gamma. Además se han desarrollado nuevos mecanismos de oxidación/reducción, basados en el uso combinado de una fuente de energía, tanto ionizante como no ionizante, con carbón activado.

A continuación se describen los fundamentos químicos de las diferentes tecnologías aplicadas en la presente Tesis Doctoral para la degradación del diatrizoato sódico en disolución acuosa.

4.1- Radiolisis

El uso de las radiaciones ionizantes en la eliminación de contaminantes se presenta como una interesante alternativa a los tratamientos convencionales ya que pueden degradar tanto los compuestos tóxicos orgánicos como inorgánicos y los contaminantes biológicos. Como fuentes de radiaciones ionizantes, se pueden emplear radionucleidos emisores gamma, entre los que destacan los radionucleidos ^{60}Co y ^{137}Cs , o bien aceleradores de electrones. El empleo de éstos últimos han experimentado un gran auge, ya que su uso se ha mostrado como una alternativa eficaz y económica en el tratamiento de efluentes industriales en los que las tecnologías convencionales no han proporcionado buenos resultados [60-62].

Los Procesos de Oxidación Avanzada implican la generación *in situ* de radicales libres muy reactivos, principalmente el radical HO^\bullet , que reaccionan con los contaminantes, degradándolos e, incluso, puede llegar a mineralizarlos. En algunos casos, la vía oxidante es muy lenta, siendo necesario la participación de especies reductores como es el caso de los electrones solvatados (e_{aq}^-) o los radicales hidrógeno (H^\bullet); de aquí que se plantee el tratamiento de las aguas contaminadas con radiaciones ionizantes, como una buena alternativa ya que la irradiación del agua, da lugar a la formación simultánea de especies radicalarias oxidantes y reductoras.

Desde 1901 se sabe que la radiación es capaz de descomponer el agua (Figura 2), y es precisamente en este hecho en el que se basa el tratamiento de las aguas con radiaciones ionizantes, ya que al exponer las moléculas de agua a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía (Rayos γ , rayos X o aceleradores y generadores de haces de electrones), se produce su ionización y excitación, lo que da lugar a la formación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros que reaccionan con los solutos presentes en el agua.

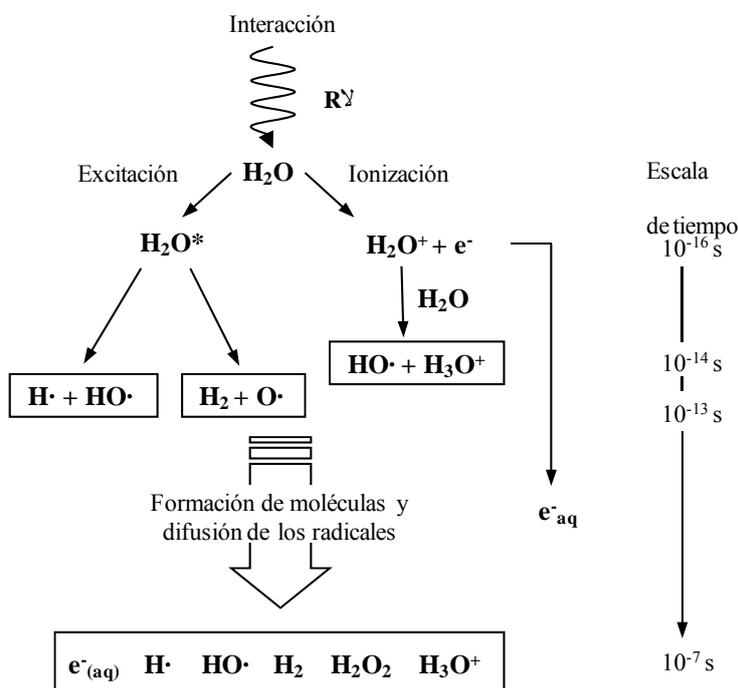
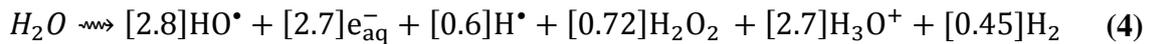


Figura 2. Especies generadas en la radiólisis del agua pura a pH neutro.

Al incidir las radiaciones ionizantes sobre el medio acuoso, éstas van perdiendo paulatinamente su energía a través de colisiones inelásticas con las moléculas de agua, produciéndose la ionización o excitación de dichas moléculas. La interacción de las radiaciones ionizantes con las moléculas de agua da lugar a su rotura, generándose especies altamente reactivas (Reacción 4). A través de un complejo mecanismo, se forman especies muy activas como son: e^-_{aq} , $\text{H}\cdot$ y $\text{HO}\cdot$, iones como H_3O^+ y moléculas estables como: O_2 , H_2 , H_2O_2 , (Figura 2). Todas estas especies químicas son productos radiolíticos primarios que van a ser los que, posteriormente, interaccionen con el contaminante y den lugar a su degradación y/o mineralización.



Donde los valores entre corchetes nos indican el número de moléculas que se han formado cuando se absorbe una energía de 100 eV, es decir, el rendimiento radioquímico medio del proceso, G-value, para un rango de pH 6.0-8.5 y estando el medio libre de aire [63]. Esto supone una ventaja más y es que, en este sistema, no es necesario adicionar ningún compuesto químico porque la propia molécula de agua actúa como fuente de radicales.

Por lo tanto, el proceso de degradación o mineralización de los contaminantes presentes en el agua consta de las siguientes etapas:

- Formación de radicales libres (sucede en tiempos del orden de 10^{-10} s).
- Difusión de los radicales (tiempo del orden de 10^{-3} s).
- Reacciones inducidas entre los productos radiolíticos primarios y las moléculas de contaminante.

Diferentes estudios e informes técnicos, han demostrado que el uso de las radiaciones ionizantes en el tratamiento de contaminante persistentes es una metodología a considerar cuando los tratamientos convencionales no son de aplicación [60-62, 64-70]. Así, se muestran mucho más eficaces en el tratamiento de determinados contaminantes que las tecnologías convencionales, destacando su uso en el tratamiento de los colorantes presentes en los efluentes de la industrial textil, donde los PAOs y los tratamientos convencionales se muestran del todo ineficaces [60-62].

Hay que señalar que las aguas residuales se caracterizan por tener altas concentraciones de solutos pero, desde el punto de vista de la interacción de las radiaciones ionizantes, se consideran soluciones diluidas, y por tanto, la práctica totalidad de la energía suministrada se depositará en la molécula de agua, siendo despreciable la energía depositada sobre las moléculas de soluto. La gran eficiencia que presenta esta tecnología en la eliminación de microcontaminantes persistentes en las aguas está despertando una especial atención en la aplicación de estos sistemas de

tratamiento en la eliminación de una gran variedad de contaminantes [60-62, 68, 71, 72].

De las especies primarias originadas por la interacción de la radiación gamma con las moléculas de agua, e_{aq}^- , H^\bullet y HO^\bullet , las dos primeras actúan como agentes reductores y el radical hidroxilo, como agente oxidante. Por esta razón, algunos autores se refieren a estos tratamientos como Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción (PAO/Rs) [68]. En la Tabla 4 se recoge la concentración de las especies formadas durante la radiólisis del agua pura en función de la dosis absorbida [72-76].

Tabla 4. Concentración de especies reactivas generadas en agua pura en función de la dosis absorbida.

Dosis absorbida (kGy)	Concentración (mM)			
	e_{aq}^-	H^\bullet	HO^\bullet	H_2O_2
0.1	0.03	0.01	0.03	0.01
0.5	0.14	0.03	0.14	0.04
1.0	0.27	0.06	0.28	0.07
5.0	1.35	0.30	1.40	0.35
10.0	2.70	0.60	2.80	0.70

4.2- Procesos basados en el uso de sales de hierro

En el caso de los procesos basados en el uso de sales de hierro, la velocidad de formación de radicales hidroxilo en estos procesos, se encuentra limitada por dos factores: la concentración de los cationes de hierro como catalizadores, para optimizar la cinética de la reacción, y la concentración de peróxido de hidrógeno como fuente de radicales hidroxilo. Así, en la presente Tesis Doctoral se estudió el efecto de diferentes sales de hierro, como catalizadores del proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno en los tres sistemas que se exponen a continuación.

4.2. 1- Reactivo Fenton

El reactivo Fenton es un eficaz oxidante de compuestos orgánicos en aguas residuales [58, 77]. Este método emplea iones de hierro como catalizadores que reaccionan con el peróxido de hidrógeno, la sustancia oxidante, produciendo radicales hidroxilo, responsables de la degradación/eliminación de los contaminantes. Bajo condiciones ácidas (pH=2-4), la generación de radicales hidroxilo comienza cuando se ponen en contacto ambos compuestos, de acuerdo con las siguientes reacciones [57] :



4.2. 2- Reactivo Fenton-like

El reactivo Fenton-like es un sistema que deriva del comentado anteriormente, pero se basa en el uso inicial de sales de Fe (III) en lugar de Fe (II). También constituye un sistema oxidante muy eficaz, llegando incluso, en algunos casos, a superar los rendimientos obtenidos en el reactivo Fenton. Este hecho se debe a que el ión férrico reacciona con el peróxido de hidrógeno, desencadenando el proceso de formación de radicales hidroxilo (HO^\bullet) e hidroperoxilo (HO_2^\bullet), que poseen unos potenciales de oxidación de 2.80 V y 1.25 V, respectivamente. Las reacciones en las que se basa este sistema son la Reacción 5 y las Reacciones 7- 12 [78, 79].



Como puede observarse (reacciones 7-12), los cationes de Fe^{3+} desempeñan un papel fundamental en la generación de radicales e iones responsables del proceso oxidante.

4.2. 3- Sales Fe (VI)

El uso de sales de ferrato como sistema de tratamiento de las aguas está cobrando una gran importancia, tanto en el tratamiento de las aguas residuales como de las potables, ya que además de involucrar la generación de agentes oxidantes, combina procesos de coagulación y actúa como desinfectante. A diferencia de los dos procesos anteriores, no necesita la adición de peróxido de hidrógeno [80-83]. Además, los productos resultantes de su descomposición, el ión férrico y el oxígeno, carecen de toxicidad [80, 81, 84].

A pesar de que su potencial de oxidación es mayor en medio ácido (2.20 V) que en medio básico (0.70 V) [84], este proceso se suele realizar en valores de pH iguales o superiores a la neutralidad, debido a la inestabilidad que el ferrato presenta a pH ácido [80, 81, 85]. El ión ferrato de hidrógeno y el ión ferrato son las especies estables de Fe (VI) predominantes en medios con pH neutro y medios con pH básico, respectivamente. A pesar de que el poder oxidante de este sistema desciende a medida que aumenta el pH del medio (Reacciones 13-15), este tratamiento ofrece resultado muy positivos en la eliminación de los contaminantes presentes en las aguas [81].



4.3- Radiación ultravioleta: fotólisis directa, UV/H₂O₂, UV/ K₂S₂O₈

El uso de la radiación ultravioleta es un método comúnmente establecido para el tratamiento de aguas potables y residuales. Esto se debe a su poder germicida y a su alta eficiencia en la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas [86-89]. Este proceso se basa en la interacción de la luz con las moléculas del contaminante para

provocar su disociación en fragmentos, los cuales, a su vez, también pueden absorber esta luz y transformarse en CO_2 y H_2O . La rotura de la molécula del contaminante por la absorción directa de luz se denomina reacción fotolítica directa, y en el caso en el que los responsables de su degradación sean especies radicalarias muy reactivas, la fotólisis se realizará de manera indirecta.

El proceso fotolítico directo utiliza la radiación ultravioleta sin adición de reactivos químicos. La efectividad del proceso fotolítico dependerá de la capacidad del contaminante para absorber la radiación correspondiente a la longitud de onda incidente, el rendimiento cuántico del compuesto y las características de los productos de fotodegradación. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica origina radicales que inician reacciones en cadena y producen productos finales de menor peso molecular que el compuesto inicial. Además, en presencia de oxígeno, se producen reacciones adicionales en las que se genera el radical superóxido el cual, a su vez, puede reacciones con los compuestos aromáticos presentes.

Para este tipo de tratamiento se utilizan principalmente dos tipos de lámparas de mercurio, las llamadas de media (MP) y de baja presión (LP), en función de la longitud de onda de emisión. El espectro de emisión de las lámparas de MP incluye los rangos UV, visible e infrarrojo, pero la intensidad relativa de emisión no es igual en todas las longitudes de onda, siendo este un aspecto que resulta de gran relevancia para su aplicación en la eliminación/tratamiento de contaminantes y en procesos de desinfección. Por otro lado, las lámparas de LP, emiten un haz de luz de 253,7 nm con un 100% de efectividad relativa. Este hecho convierte a las lámparas LP en los sistemas más utilizados en la desinfección de las aguas pues la radiación UV emitida se encuentra próxima a la zona de máxima eficiencia en destrucción de la estructura genética de los microorganismos que se logra a 260nm, impidiendo así su capacidad de replicación [90].

La radiación ultravioleta por sí misma, no constituye un POA, pero sí lo es si se combina con un agente oxidante. La radiación ultravioleta provocan la ruptura de enlaces químicos, acción que se ve reforzada si se producen en el medio, radicales

oxidantes gracias a la adición de compuestos como el peróxido de hidrógeno y el peroxodisulfato potásico. En estos procesos, la luz absorbida por las especies precursoras provoca su transformación en especies radicalarias altamente reactivas.

El uso combinado de UV/H₂O₂ provoca la ruptura de la molécula de peróxido de hidrógeno mediante la radiación UV, produciéndose por cada molécula de H₂O₂, dos radicales hidroxilo (Reacción 16).



La adición de peróxido de hidrógeno favorece la degradación de los contaminantes en el rango de pH 2.0-6.5, gracias a la formación de especies radicalarias fuertemente oxidantes (HO[•], E₀ = 2.80 V; H₂O₂, E₀ = 1.78 V; HO₂[•], E₀ = 1.70 V; O₂^{•-}, E₀ = 0.59 V; y O₂, E₀ = 1.20 V) (Reacciones 11, 12, 17-20) que reaccionan con los compuestos contaminantes presentes. Sin embargo, este proceso presenta varios inconvenientes, destacando que su rendimiento se ve afectado por la presencia de partículas o especies absorbentes en el medio, y que existe una concentración máxima de peróxido de hidrógeno a partir de la cual, la propia molécula de peróxido de hidrógeno actuaría como atrapador de radicales hidroxilo [91, 92].



Otro sistema de fotólisis indirecta es aquel en el que se utiliza el peroxodisulfato de potasio (K₂S₂O₈) como especie precursora de radicales. Por sí mismo, el peroxodisulfato (S₂O₈⁻²) es un oxidante fuerte (E₀=2.05 V), pero debido a las bajas velocidades de reacción que presenta el S₂O₈⁻² a temperatura ambiente, resulta imprescindible el uso de sistemas que incrementen la velocidad del proceso. En este caso, la radiación UV es la encargada de acelerar la descomposición fotoquímica del S₂O₈⁻² (Reacción 21) [93-95].

Durante este tratamiento, se forman diferentes tipos de radicales altamente oxidantes, en función de las especies presentes en la matriz acuosa, siendo uno de los más importantes el radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) (Reacciones 21-24):



4.4- Fotocatálisis heterogénea

Los sistemas de tratamiento basados en la fotocatálisis heterogénea constituyen una de las tecnologías más importantes en el tratamiento de aguas contaminadas por compuestos orgánicos resistentes a los tratamientos convencionales. En estos sistemas, la radiación luminosa, comprendida en el rango visible-ultravioleta, provoca la activación electrónica del material semiconductor que constituye el catalizador. Tras su irradiación con una longitud de onda adecuada, este material generará pares de electrón/hueco los cuales son los responsables de la formación de especies radicalarias que intervendrán en la degradación del contaminante. Estos radicales procederán tanto de reacciones de reducción como de oxidación, si son promovidas por el electrón o por el hueco generado, respectivamente (Figura 3) [96].

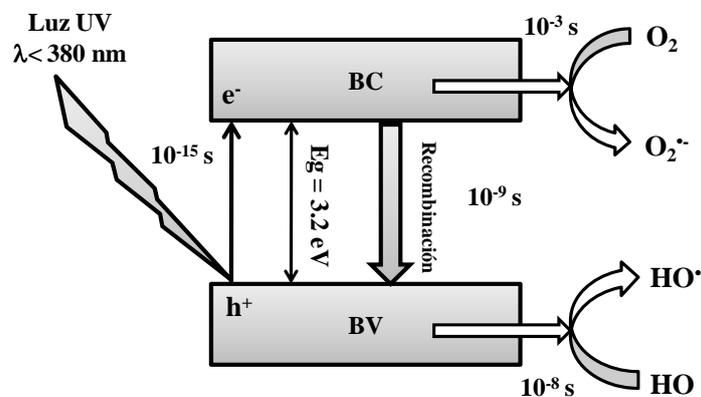


Figura 3. Activación del fotocatalizador TiO_2 mediante luz UV.

Un material puede ser considerado como un fotocatalizador siempre y cuando cumpla requisitos tan relevantes como: presentar fotoactividad en la región espectral de la luz UV-solar, ser biológica y químicamente inertes, ser fotoestable y de bajo coste. Existen una gran cantidad de materiales que pueden actuar como fotocatalizadores, entre ellos, cabe destacar los que a continuación se relacionan, mostrándose entre paréntesis sus correspondientes valores de band-gap: BaTiO₃ (3.3 eV), CdO (2.1 eV), CdSe (1.7 eV), Fe₂O₃ (2.2 eV), GaAs (1.4 eV), SnO₂ (3.9 eV), SrTiO₃ (3.4 eV), TiO₂ (3.2 eV), WO₃ (2.8 eV), ZnO (3.2 eV) y ZnS (3.7 eV) [97-103].

Entre los materiales usados como fotocatalizadores, cabe destacar, el papel que juega el TiO₂, ya que es uno de los más aplicados en procesos de descontaminación de aguas, tanto por sí solo como en combinación con otros materiales que actúan como agentes dopantes y/o soportes [104-107].

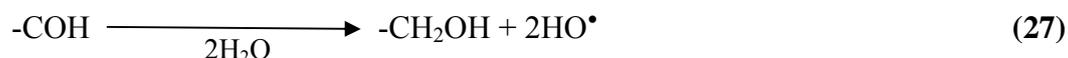
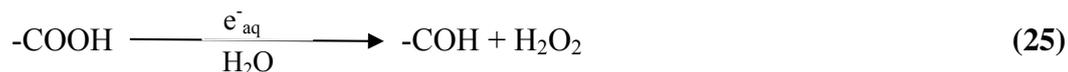
El uso de fotocatalizadores en la eliminación de los contaminantes presentes en el agua puede presentar desventajas, siendo las más significativas su complicada retirada del medio y la imposibilidad de su reutilización. Desde el punto de vista de cómo operan estos materiales como fotocatalizadores, al objeto de aumentar su eficacia, es necesario reducir la velocidad de recombinación de los pares electrón/hueco. Para ello, se emplean diversas técnicas, tales como el dopaje del material con sólidos metálicos sobre la superficie del semiconductor, el cual crea nuevas interfases de tipo metal-semiconductor que altera sus propiedades eléctricas, disminuyendo/dificultando el efecto de recombinación. Otra de las estrategias empleadas en mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico consiste en aumentar el área superficial del catalizador, con objeto de incrementar la superficie irradiada y de mejorar el contacto catalizador/contaminante. En los últimos años la investigación en el campo de la fotocatalisis se ha dirigido fundamentalmente a la preparación de semiconductores de elevada área superficial o bien a depositarlos sobre soportes porosos de diversa naturaleza [108-116].

Estudios recientes se encuentran centrados en la inmovilización del fotocatalizador sobre materiales porosos de carbono, obteniéndose mejoras en los materiales. Estos

resultados se atribuyen principalmente a la elevada área superficial del material carbonoso, que ofrece un incremento en la superficie de contacto entre catalizador y contaminante [117-120]. Por tanto, en este caso, el carbón desempeñaría una mera función de soporte poroso; sin embargo, como queda demostrado en recientes trabajos realizados por Ania et al. 2013 [121-123], los carbones activados pueden actuar como fotocatalizadores bajo la acción de luz ultravioleta, lo que constituye un nuevo y prometedor procedimiento para el de tratamiento de contaminantes con multitud de futuras aplicaciones y combinaciones aún por descubrir.

El carbón activado se ha utilizado exitosamente para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO_2 [124, 125]. Este incremento se ha atribuido a un efecto sinérgico entre la interfase de las partículas de TiO_2 y carbón activado. Así, Matos et al. 2001 [125] estudiaron la degradación fotocatalítica de fenol, 4-clorofenol y el herbicida 2,4-D (2, 4- diclorofenoxiacético), en presencia de TiO_2 y dos carbones activados comerciales tipo L y H. Los resultados mostraron que la presencia de carbón activado tipo H mejoró la degradación fotocatalítica de los contaminantes y se obtuvieron factores sinérgicos de 2.5, 2.4 y 1.3 para el fenol, 4-clorofenol y 2, 4 D, respectivamente. Cordero et al. 2007 [108] estudiaron el efecto sinérgico en la fotodegradación de 4-clorofenol utilizando un carbón activado preparado a partir de madera *Tabebuia pentaphyla*. El carbón fue activado usando N_2 o CO_2 en un intervalo de temperaturas de 450 °C a 1000°C. Los resultados mostraron que el carbón activado produce un efecto sinérgico sobre la actividad catalítica del TiO_2 mejorando la degradación de 4-clorofenol. Recientemente, en nuestro grupo de investigación, se ha estudiado el proceso de fotocatalisis UV/ TiO_2 /carbón activado [96, 126, 127]; los resultados obtenidos en el proceso de eliminación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético [96]. Los datos obtenidos indican que las propiedades químicas del carbón activado son las principales responsables del aumento de la actividad catalítica del proceso combinado UV/ TiO_2 /carbón activado. Así, la reducción de los grupos carboxílicos presentes en la superficie del carbón activado por los electrones generados en el proceso fotocatalítico (UV/ TiO_2) favorece la generación de radicales hidroxilo en el medio, incrementando, de este modo, la eliminación del 2,4-D (Reacciones 25-27). Además, la optimización del proceso ha permitido deducir que la variable más

importante en el proceso basado en el uso simultáneo de UV/TiO₂/carbón activado es la dosis de carbón activado adicionada al sistema. Más aún, el uso combinado de UV/TiO₂/carbón activado conduce a un incremento en el porcentaje de mineralización de la materia orgánica y a una reducción de la toxicidad de los subproductos de degradación.



5. OBJETIVOS DEL TRABAJO PRESENTADO EN LA TESIS DOCTORAL

A la vista de la revisión bibliográfica llevada a cabo, acerca de la repercusión medioambiental de los contaminantes emergentes de uso farmacéutico y de las tecnologías usadas para el tratamiento de aguas contaminadas con los mismos, el objetivo general de esta Tesis Doctoral es estudiar la eliminación de estos contaminantes del agua mediante procesos de oxidación avanzada, basados en el uso de radiación ultravioleta o radiación gamma y carbón activado. Para ello, en esta Tesis Doctoral, se ha considerado el medio de contraste diatrizoato sódico como compuesto modelo de contaminantes emergentes de uso farmacéutico resistente a los tratamientos convencionales de las aguas.

Los objetivos específicos que se pretenden alcanzar en esta Tesis Doctoral son:

1. *Estudiar los procesos de eliminación del diatrizoato sódico mediante la aplicación de procesos de oxidación tradicionales basados en el uso de radiación ultravioleta y sales de hierro.*

En este objetivo, se pretende analizar la viabilidad de los procesos de oxidación avanzada basados en el empleo de sales de hierro y de radiación ultravioleta, para la eliminación del medio de contraste diatrizoato de las aguas naturales y residuales. Se

analizará la eficacia del reactivo Fenton, de las sales de Hierro (III) y de Hierro (VI), así como los procesos de oxidación combinados basados en el uso de radiación ultravioleta, UV/H₂O₂ y UV/K₂S₂O₈ en la degradación de diatrizoato en medio acuoso. Para dichos procesos de oxidación, se estudiará la influencia de las variables operacionales, la cinética del proceso y el mecanismo involucrado en el proceso de oxidación.

2. *Estudiar la degradación del diatrizoato sódico mediante radiación gamma, analizando las variables que afectan al proceso radiolítico.*

Se analizarán las posibilidades que presenta este proceso avanzado de oxidación/reducción para eliminar el diatrizoato presente en diferentes matrices acuosas. Con este objetivo, se estudiarán: la cinética de descomposición del contaminante, la influencia de las distintas variables operacionales, los mecanismos de reacción, el efecto de la presencia de aniones inorgánicos en el medio y la aplicación de este sistema de tratamiento en aguas potables y residuales.

3. *Estudiar el efecto que tiene la radiación sobre las propiedades químicas y texturales de los carbones activados.*

Se analizarán las modificaciones que produce la radiación UV y la radiación gamma sobre las propiedades químicas y texturales de los carbones activados. Para ello se realizará una exhaustiva caracterización de diferentes carbones activados antes y después de los tratamientos aplicados, con el fin de determinar el papel que desempeñan los diferentes especies radicalarias generadas, especialmente en el proceso radiolítico del agua, estudiando como se modifica las características texturales y la química superficial del carbón activado.

4. *Estudiar el papel que desempeña el carbón activado en los procesos basados en el uso simultáneo de carbón activado y radiación ultravioleta o radiación gamma.*

Con objeto de incrementar la velocidad de degradación del diatrizoato sódico mediante el uso de radiación, se analizará el efecto que produce la presencia de carbón activado en el medio. Así, dos capítulos de la presente Tesis Doctoral se dedicarán al estudio de la eficacia del sistema integrado por radiación UV/carbón activado y radiación gamma/carbón activado en la degradación del diatrizoato, donde se analizará el papel que desempeña el carbón y la influencia de sus características químicas y texturales en el rendimiento del proceso de degradación.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Hughes, S.R., P. Kay, and L.E. Brown, *Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems*. Environmental Science and Technology, 2013. **47**(2): p. 661-677.
2. Gros, M., M. Petrovic, and D. Barceló, *Analysis of emerging contaminants of municipal and industrial origin*, 2008. p. 37-104.
3. Pal, A., et al., *Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects*. Science of the Total Environment, 2010. **408**(24): p. 6062-6069.
4. Daughton, C.G. and T.A. Ternes, *Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?* Environmental Health Perspectives, 1999. **107**(SUPPL. 6): p. 907-938.
5. Halling-Sørensen, B., et al., *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review*. Chemosphere, 1998. **36**(2): p. 357-393.
6. Heberer, T., *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data*. Toxicology Letters, 2002. **131**(1-2): p. 5-17.

7. Kümmerer, K., et al., *AOX-emissions from hospitals into municipal waste water*. *Chemosphere*, 1998. **36**(11): p. 2437-2445.
8. Mompelat, S., B. Le Bot, and O. Thomas, *Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water*. *Environment International*, 2009. **35**(5): p. 803-814.
9. Ortiz de García, S., et al., *Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain*. *Science of The Total Environment*, 2013. **444**(0): p. 451-465.
10. Hernando, M.D., et al., *Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments*. *Talanta*, 2006. **69**(2 SPEC. ISS.): p. 334-342.
11. Putschew, A., S. Schittko, and M. Jekel, *Quantification of triiodinated benzene derivatives and X-ray contrast media in water samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, 2001. **930**(1-2): p. 127-134.
12. Kummerer, K., *X-ray contrast medium in the environment [1]*. *Krankenhauspharmazie*, 1998. **19**(10): p. 481-483.
13. Pérez, S. and D. Barceló, *Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007. **387**(4): p. 1235-1246.
14. Weissbrodt, D., et al., *Mass Flows of X-ray Contrast Media and Cytostatics in Hospital Wastewater*. *Environmental Science & Technology*, 2009. **43**(13): p. 4810-4817.
15. Busetti, F., et al., *Rapid analysis of iodinated X-ray contrast media in secondary and tertiary treated wastewater by direct injection liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, 2008. **1213**(2): p. 200-208.

16. Hirsch, R., et al., *A sensitive method for the determination of iodine containing diagnostic agents in aqueous matrices using LC-electrospray-tandem-MS detection*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000. **366**(8): p. 835-841.
17. Putschew, A., S. Wischnack, and M. Jekel, *Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment*. Science of the Total Environment, 2000. **255**(1-3): p. 129-134.
18. Sacher, F., et al., *Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany*. Journal of Chromatography A, 2001. **938**(1-2): p. 199-210.
19. Ternes, T.A. and R. Hirsch, *Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment*. Environmental Science and Technology, 2000. **34**(13): p. 2741-2748.
20. Verlicchi, P., et al., *Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options*. Journal of Hydrology, 2010. **389**(3-4): p. 416-428.
21. Carballa, M., et al., *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*. Water Research, 2004. **38**(12): p. 2918-2926.
22. Trenholm, R.A., et al., *Broad range analysis of endocrine disruptors and pharmaceuticals using gas chromatography and liquid chromatography tandem mass spectrometry*. Chemosphere, 2006. **65**(11): p. 1990-1998.
23. Seitz, W., et al., *Monitoring of iodinated X-ray contrast media in surface water*. Chemosphere, 2006. **64**(8): p. 1318-1324.
24. Schulz, M., et al., *Transformation of the X-ray Contrast Medium Iopromide In Soil and Biological Wastewater Treatment*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(19): p. 7207-7217.

25. Seitz, W., et al., *Removal of Iodinated X-Ray Contrast Media During Drinking Water Treatment*. Environmental Chemistry, 2006. **3**(1): p. 35-39.
26. Kim, S.D., et al., *Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*. Water Research, 2007. **41**(5): p. 1013-1021.
27. Ternes, T.A., et al., *Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances*. Chemosphere, 2007. **66**(5): p. 894-904.
28. Ternes, T., *Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment - An overview*. ACS Division of Environmental Chemistry, Preprints, 2000. **40**(1): p. 98-100.
29. Ternes, T.A., *Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples*. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 2001. **20**(8): p. 419-434.
30. Webb, S., et al., *Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water*. Toxicology Letters, 2003. **142**(3): p. 157-167.
31. Kalsch, W., *Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide*. Science of the Total Environment, 1999. **225**(1-2): p. 143-153.
32. Haiß, A. and K. Kümmerer, *Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms*. Chemosphere, 2006. **62**(2): p. 294-302.
33. Doll, T.E. and F.H. Frimmel, *Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials—determination of intermediates and reaction pathways*. Water Research, 2004. **38**(4): p. 955-964.

34. Wheeler, L.A., A. Norman, and R. Riley, *Mutagenicity of diatrizoate and other triiodobenzoic acid derivatives in the Ames Salmonella/microsome test*. Proceedings of the Western Pharmacology Society, 1980. **VOL. 23**: p. 249-253.
35. Oleksy-Frenzel, J., S. Wischnack, and M. Jekel, *Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOBr and AOI in water*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000. **366(1)**: p. 89-94.
36. Erbe, T., et al., *X-ray contrast media: A source of the AOX load in hospital waste-water*. Röntgenkontrastmittel, quelle für die AOX-belastung des abwassers durch krankenhauser, 1998. **169(4)**: p. 420-423.
37. Gartiser, S., et al., *Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by § 7a WHG*. Belastung von krankenhauserabwasser mit gefährlichen stoffen im sinne § 7a WHG, 1996. **24(2)**: p. 90-97.
38. Lerner, H.H., *Diatrizoic Acid*, in *Analytical Profiles of Drug Substances*, F. Klaus, Editor. 1975, Academic Press. p. 137-167.
39. Gale, M.E., et al., *Renal toxicity of contrast agents: Iopamidol, iothalamate, and diatrizoate*. American Journal of Roentgenology, 1984. **142(2)**: p. 333-335.
40. Humes, H.D., D.A. Hunt, and M.D. White, *Direct toxic effect of the radiocontrast agent diatrizoate on renal proximal tubule cells*. American Journal of Physiology - Renal Fluid and Electrolyte Physiology, 1987. **252(2)**.
41. Drewes, J.E., P. Fox, and M. Jekel, *Occurrence of iodinated X-ray contrast media in domestic effluents and their fate during indirect potable reuse*. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2001. **36(9)**: p. 1633-1645.
42. Busetti, F., et al., *Occurrence of iodinated X-ray contrast media in indirect potable reuse systems*. Journal of Environmental Science and Health - Part A

- Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2010. **45**(5): p. 542-548.
43. Abegglen, C., et al., *The fate of selected micropollutants in a single-house MBR*. Water Research, 2009. **43**(7): p. 2036-2046.
 44. Joss, A., et al., *Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme*. Water Research, 2006. **40**(8): p. 1686-1696.
 45. Kormos, J.L., et al., *Biotransformation of selected iodinated X-ray contrast media and characterization of microbial transformation pathways*. Environmental Science and Technology, 2010. **44**(13): p. 4998-5007.
 46. Rode, U. and R. Müller, *Transformation of the ionic X-ray contrast agent diatrizoate and related triiodinated benzoates by *Trametes versicolor**. Applied and Environmental Microbiology, 1998. **64**(8): p. 3114-3117.
 47. Ternes, T.A., et al., *Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?* Water Research, 2003. **37**(8): p. 1976-1982.
 48. Baus, C., F. Sacher, and H.J.N.C.B.N.E.D.M. Brauch, 2004.
 49. Real, F.J., et al., *Kinetics of the chemical oxidation of the pharmaceuticals primidone, ketoprofen, and diatrizoate in ultrapure and natural waters*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(7): p. 3380-3388.
 50. Sugihara, M.N., et al., *TiO₂-photocatalyzed transformation of the recalcitrant X-ray contrast agent diatrizoate*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **129**(0): p. 114-122.
 51. Gur-Reznik, S., et al., *Iodinated contrast media oxidation by nonthermal plasma: The role of iodine as a tracer*. Water Research, 2011. **45**(16): p. 5047-5057.

52. Hennebel, T., et al., *Removal of diatrizoate with catalytically active membranes incorporating microbially produced palladium nanoparticles*. Water Research, 2010. **44**(5): p. 1498-1506.
53. Knitt, L.E., J.R. Shapley, and T.J. Strathmann, *Rapid Metal-Catalyzed Hydrodehalogenation of Iodinated X-Ray Contrast Media*. Environmental Science & Technology, 2007. **42**(2): p. 577-583.
54. Möhle, E., et al., *Untersuchungen zum Abbau von Pharmaka in kommunalen Kläranlagen mit HPLC-Electrospray-Massenspektrometrie*. Acta hydrochimica et hydrobiologica, 1999. **27**(6): p. 430-436.
55. Barbusiński, K. and K. Filipek, *Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater*. Polish Journal of Environmental Studies, 2001. **10**(4): p. 207-212.
56. Chu, W. and C.K. Law, *Treatment of trichlorophenol by catalytic oxidation process*. Water Research, 2003. **37**(10): p. 2339-2346.
57. Neyens, E. and J. Baeyens, *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, 2003. **98**(1-3): p. 33-50.
58. Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006. **36**(1): p. 1-84.
59. Wu, Y., et al., *Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **179**(1-3): p. 533-539.
60. IAEA, I.A.E.A., *Status of industrial scale radiation treatment of wastewater and its future*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2004. **IAEA-TECDOC, 1407**,(ISSN 1011-4289).

61. IAEA, I.A.E.A., *Radiation Processing: Environmental Applications*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2007. **ISBN 92-0-100507-5**.
62. IAEA, I.A.E.A., *Radiation treatment of polluted water and wastewater*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2008. **IAEA-TECDOC-1598**.
63. Buxton, G.V., et al., *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($HO^{\bullet}/O^{\bullet-}$) in Aqueous Solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17(2)**: p. 2593-2600.
64. Pikaev, A.K., *New data on electron-beam purification of wastewater*. Radiation Physics and Chemistry, 2002. **65(4-5)**: p. 515-526.
65. Pikaev, A.K., *New environmental applications of radiation technology*. High Energy Chemistry, 2001. **35(3)**: p. 148-160.
66. Pikaev, A.K., *Mechanism of the radiation purification of polluted water and wastewater*. High Energy Chemistry, 2001. **35(5)**: p. 313-318.
67. Podzorova, E.A., et al., *Removal of pollutants from municipal wastewater by electron-beam treatment in an aerosol flow*. High Energy Chemistry, 1999. **33(5)**: p. 283-286.
68. Kurucz, C.N., T.D. Waite, and W.J. Cooper, *The Miami electron beam research facility: A large scale wastewater treatment application*. Radiation Physics and Chemistry, 1995. **45(2)**: p. 299-308.
69. Agency, I.A.E., *Radiation treatment of polluted water and wastewater*, I.L.C.i.P. Data, Editor 2008.
70. Getoff, N., *Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art*. Radiation Physics and Chemistry, 1996. **47(4)**: p. 581-593.
71. Basfar, A.A., et al., *Radiation induced decomposition of methyl tert-butyl ether in water in presence of chloroform: Kinetic modelling*. Water Research, 2005. **39(10)**: p. 2085-2095.

72. Mezyk SP, P.J., Cole SK, Song W, Mincher BJ, Peake BM, Cooper WJ *Studies in Radiation Chemistry: Application to Ozonation and Other Advanced Oxidation Processes*. Ozone-Sci Eng 30:58-64., 2008.
73. Ershov, B.G. and A.V. Gordeev, *A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(8): p. 928-935.
74. Huerta Parajon, M., et al., *H atom yields in the radiolysis of water*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(10-12): p. 1203-1207.
75. Joseph, J.M., et al., *A combined experimental and model analysis on the effect of pH and O₂(aq) on [gamma]-radiolytically produced H₂ and H₂O₂*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(9): p. 1009-1020.
76. Jay-Gerin, J.P. and C. Ferradini, *A new estimate of the ·OH radical yield at early times in the radiolysis of liquid water*. Chemical Physics Letters, 2000. **317**(3-5): p. 388-391.
77. Bautista, P., et al., *An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008. **83**(10): p. 1323-1338.
78. De Laat, J. and H. Gallard, *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling*. Environmental Science and Technology, 1999. **33**(16): p. 2726-2732.
79. Gallard, H. and J. De Laat, *Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenylureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III)*. Chemosphere, 2001. **42**(4): p. 405-413.
80. Jiang, J.Q. and B. Lloyd, *Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment*. Water Research, 2002. **36**(6): p. 1397-1408.

81. Sharma, V.K., *Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant*. *Advances in Environmental Research*, 2002. **6**(2): p. 143-156.
82. Cho, M., et al., *Study on Fe(VI) species as a disinfectant: Quantitative evaluation and modeling for inactivating Escherichia coli*. *Water Research*, 2006. **40**(19): p. 3580-3586.
83. Lee, Y., et al., *Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal*. *Environmental Science and Technology*, 2009. **43**(10): p. 3831-3838.
84. Lee, Y., et al., *Chemistry of ferrate (fe(vi)) in aqueous solution and its applications as a green chemical*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2004. **10**(1): p. 161-171.
85. Wagner, W.F., J.R. Gump, and E.N. Hart, *Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate(VI) solutions*. *Analytical Chemistry*, 1952. **24**(9): p. 1497-1498.
86. Canonica, S., L. Meunier, and U. von Gunten, *Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water*. *Water Research*, 2008. **42**(1-2): p. 121-128.
87. Yuan, F., et al., *Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂*. *Water Research*, 2009. **43**(6): p. 1766-1774.
88. Dantas, R.F., et al., *Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **158**(2): p. 143-147.
89. Fatta-Kassinos, D., M.I. Vasquez, and K. Kümmerer, *Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency*. *Chemosphere*, 2011. **85**(5): p. 693-709.

90. Hijnen, W.A.M., E.F. Beerendonk, and G.J. Medema, *Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review*. Water Research, 2006. **40**(1): p. 3-22.
91. López-Peñalver, J.J., et al., *Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010. **85**(10): p. 1325-1333.
92. Ratnayaka, D.D., M.J. Brandt, and K.M. Johnson, *CHAPTER 10 - Specialized and Advanced Water Treatment Processes*, in *Water Supply (Sixth Edition)*. 2009, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 365-423.
93. Chan, T.W., N.J.D. Graham, and W. Chu, *Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **181**(1-3): p. 508-513.
94. Khataee, A.R. and O. Mirzajani, *UV/peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network*. Desalination, 2010. **251**(1-3): p. 64-69.
95. Criquet, J. and N.K.V. Leitner, *Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis*. Chemosphere, 2009. **77**(2): p. 194-200.
96. Rivera-Utrilla, J., et al., *Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **126**: p. 100-107.
97. Langford, C.H., et al., *A Composite Photocatalyst For Oxidation Of Sulfur Dioxide*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, S. Kaliaguine and A. Mahay, Editors. 1984, Elsevier. p. 291-296.
98. Li, Q., P. Wu, and J. Ku Shang, *Chapter 2 - Nanostructured Visible-Light Photocatalysts for Water Purification*, in *Nanotechnology Applications for Clean Water*, S. Nora, et al., Editors. 2009, William Andrew Publishing: Boston. p. 17-37.

99. Mendive, C.B. and D.W. Bahnemann, *Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, K.H.J.B. Editors-in-Chief: , et al., Editors. 2011, Elsevier: Oxford. p. 1-5.
100. Ohtani, B., *Chapter 10 - Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures*, in *Advances in Inorganic Chemistry*, E. Rudi van and S. Grażyna, Editors. 2011, Academic Press. p. 395-430.
101. Onishi, T., *Chapter 2 - Quantum Chemistry in Functional Inorganic Materials*, in *Advances in Quantum Chemistry*, R.S. John and J.B. Erkki, Editors. 2012, Academic Press. p. 31-81.
102. Sebastian, M.T., *Chapter Six - ABO₃ Type Perovskites*, in *Dielectric Materials for Wireless Communication*. 2008, Elsevier: Amsterdam. p. 161-203.
103. Serpone, N. and R.F. Khairutdinov, *Application of nanoparticles in the photocatalytic degradation of water pollutants*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, V.K. Prashant and M. Dan, Editors. 1997, Elsevier. p. 417-444.
104. Ahmed, S., et al., *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*. *Journal of Environmental Management*, 2011. **92**(3): p. 311-330.
105. Teh, C.M. and A.R. Mohamed, *Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(5): p. 1648-1660.
106. Shan, A.Y., T.I.M. Ghazi, and S.A. Rashid, *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **389**(1-2): p. 1-8.
107. Leon, C.A. and L.R. Radovic, *Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces*. *Chemistry and Physics of Carbon*, 1994. **24**: p. 213-310.

108. Cordero, T., et al., *Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol photodegradation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007. **191**(2-3): p. 122-131.
109. Baek, M.H., et al., *Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro- and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013. **19**(2): p. 469-477.
110. Eliyas, A.E., et al., *Visible light photocatalytic activity of TiO₂ deposited on activated carbon*. Central European Journal of Chemistry, 2013. **11**(3): p. 464-470.
111. Chen, D., et al., *Synthesis and photocatalytic performances of the TiO₂ pillared montmorillonite*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **235-236**: p. 186-193.
112. Saelim, N.O., R. Magaraphan, and T. Sreethawong, *TiO₂/modified natural clay semiconductor as a potential electrode for natural dye-sensitized solar cell*. Ceramics International, 2011. **37**(2): p. 659-663.
113. Jung, S.M., et al., *Advanced photocatalytic activity using TiO₂/ceramic fiber-based honeycomb*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, M.D.S.H.P.A.J.J.A.M. E.M. Gaigneaux and P. Ruiz, Editors. 2010, Elsevier. p. 441-444.
114. Choi, H., S.R. Al-Abed, and D.D. Dionysiou, *Chapter 3 - Nanostructured Titanium Oxide Film- and Membrane-Based Photocatalysis for Water Treatment*, in *Nanotechnology Applications for Clean Water*, S. Nora, et al., Editors. 2009, William Andrew Publishing: Boston. p. 39-46.
115. Choi, H., et al., *Chapter 8 TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse*, in *Sustainability Science and Engineering*, C.E. Isabel and I.S. Andrea, Editors. 2010, Elsevier. p. 229-254.
116. Yamaguchi, A., *Application 8 - Development and multi-functionalization of high-functional separation membranes*, in *Nanoparticle Technology Handbook*

- (*Second Edition*), N. Kiyoshi, et al., Editors. 2012, Elsevier: Amsterdam. p. 453-457.
117. Matos, J., et al., *Eco-friendly TiO₂-AC photocatalyst for the selective photooxidation of 4-chlorophenol*. *Catalysis Letters*, 2009. **130**(3-4): p. 568-574.
 118. Wang, W., C.G. Silva, and J.L. Faria, *Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **70**(1-4): p. 470-478.
 119. Figueiredo, J.L. and M.F.R. Pereira, *The role of surface chemistry in catalysis with carbons*. *Catalysis Today*, 2010. **150**(1-2): p. 2-7.
 120. Rodríguez-reinoso, F., *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. *Carbon*, 1998. **36**(3): p. 159-175.
 121. Velasco, L.F., et al., *Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. **452**(0): p. 1-8.
 122. Velasco, L.F., et al., *Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation*. *Carbon*, 2012. **50**(1): p. 249-258.
 123. Haro, M., L.F. Velasco, and C.O. Ania, *Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO₂*. *Catalysis Science and Technology*, 2012. **2**(11): p. 2264-2272.
 124. Matos, J., J. Laine, and J.M. Herrmann, *Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998. **18**(3-4): p. 281-291.
 125. Matos, J., J. Laine, and J.M. Herrmann, *Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania*. *Journal of Catalysis*, 2001. **200**(1): p. 10-20.

126. Abdel Daiem, M.M., et al., *Treatment of water contaminated with diphenolic acid by gamma radiation in the presence of different compounds*. Chemical Engineering Journal, 2013. **219**: p. 371-379.
127. Ocampo-Pérez, R., et al., *Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **104**(1-2): p. 177-184.

CAPÍTULO II

USO DE SALES DE HIERRO Y RADIACIÓN ULTRAVIOLETA PARA LA DEGRADACIÓN DEL MEDIO DE CONTRASTE DIATRIZOATO

1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de alternativas al tratamiento de los contaminantes emergentes, entre los que se encuentra el medio de contraste diatrizoato sódico (DTZ), se ha prestado especial interés a los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs). Dentro de ellos, los procesos basados en la generación de radicales hidroxilos (HO^\bullet) son los más usados en los tratamientos terciarios, al ser una especie fuertemente oxidante (Potencial de oxidación, $E_0 = 2.80 \text{ eV}$) capaz de degradar compuestos orgánicos principalmente por: i) Sustracción de hidrógeno; ii) Adición al anillo aromático en posiciones ocupadas por un halógeno; y iii) Adición electrofílica a los dobles enlaces generándose, a su vez, radicales orgánicos libres que reaccionan con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical que inicia una serie de reacciones de degradación oxidante que puede conducir a la completa mineralización del contaminante [1-7].

Como muestra de este tipo de sistemas, el reactivo Fenton se presenta como una alternativa a considerar en el tratamiento terciario de los sistemas de tratamiento de aguas residuales, ya que es muy eficaz en la eliminación de diversos contaminantes orgánicos peligrosos presentes en el agua [6, 8]. El reactivo Fenton consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferroso que proporcionan radicales hidroxilo, bajo condiciones ácidas (pH 2-4). Los radicales hidroxilo generados, además de reaccionar con los contaminantes presentes en el medio, pueden oxidar el Fe (II), generándose Fe (III) el cual, a su vez, descompone el H_2O_2 en otras especies radicalarias oxidantes que autocatalizan el proceso. Así, este proceso también puede ser iniciado por el Fe (III) en cuyo caso, el proceso se conoce como *Fenton-like*. Otras sales de hierro cuyo uso está cobrando una mayor importancia, son las sales de ferrato gracias a la acción conjunta como: oxidante, agente coagulante y desinfectante. Además, no necesita la adición de peróxido de hidrógeno y los productos resultantes de este tratamiento carecen de toxicidad [9-11].

Los sistemas de fotólisis directa mediante la aplicación de luz UV-C ($\lambda = 253.70 \text{ nm}$), no constituyen en sí mismos un proceso de oxidación avanzada pero pueden provocar la ruptura de la molécula del contaminante por actuación directa. Sin embargo, su aplicación en combinación con sustancias que actúan como fuentes de radicales, sí constituye un sistema de gran interés dentro del grupo de los POAs, ya que la generación de radicales, altamente

reactivos, en el medio degradan los contaminantes presentes, llegando incluso a transformarlos en dióxido de carbono y agua.

El presente Capítulo se centra en el uso de procesos de oxidación avanzada basados en el empleo de sales de hierro y la radiación ultravioleta, para la eliminación del medio de contraste diatrizoato, tomando éste como modelo de elemento resistente a los métodos tradicionales de tratamiento de las aguas naturales y residuales. Se estudió la eficacia del reactivo Fenton, de las sales de Hierro (III) y de Hierro (VI), así como los procesos de oxidación basados en la fotólisis directa y el uso de radiación ultravioleta con peróxido de hidrógeno y peroxodisulfato potásico como agentes oxidantes. Debido a la extendida aplicación de estos procesos, se estudió la influencia que sobre los mismos ejerce, la naturaleza de la matriz acuosa en estos procesos de degradación, seleccionándose como matriz de referencia, una muestra de agua superficial. Por último, se evaluó la variación de la toxicidad y del carbono orgánico total en la disolución, tras los procesos de degradación considerados en el presente Capítulo.

2. EXPERIMENTAL

2.1- Materiales

Todos los productos químicos utilizados (Diatrizoato sódico, ácido fosfórico, peroxidisulfato potásico, peróxido de hidrógeno, sulfito sódico, sulfato ferroso, cloruro férrico, ferrato potásico, ácido clorhídrico, nitrito sódico, atrazina, citarabina, acetato amónico, acetonitrilo) poseen un alto grado de pureza analítico y fueron proporcionados por Sigma-Aldrich. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q[®] (Millipore).

2.2- Reactor para las sales de hierro

Los experimentos con peróxido de hidrógeno, Fe (II), Fe (III) y Fe (VI) se realizaron en un reactor cilíndrico de vidrio opaco, de un litro de capacidad, en agitación constante y a temperatura ambiente de 25°C.

2.3- Degradación del diatrizoato mediante proceso Fenton

Los experimentos se realizaron a pH=3.0 para garantizar la máxima concentración de radicales hidroxilo en el medio. Como solución inhibidora de la reacción se utilizó 1 ml de nitrito sódico con una concentración de 1000 mg L⁻¹.

El tiempo de seguimiento del proceso Fenton en el caso del diatrizoato sódico (DTZ) se estableció realizando ensayos previos a diferentes tiempos de reacción, para concentraciones iniciales de 100 mg L⁻¹ de DTZ y 50 mg L⁻¹ de peróxido de hidrógeno e ión ferroso. El tiempo de seguimiento de la reacción se fijó en 5 minutos, tomando muestras a intervalos de un minuto. Para estudiar la influencia de las variables experimentales que influyen en el proceso, se realizaron experimentos variando la concentración de diatrizoato (10, 25, 50 y 100 mg L⁻¹), con una concentración fija de 5 mg L⁻¹ para Fe (II) y H₂O₂. También se estudió la influencia de la concentración de H₂O₂ (5, 15, 25 y 50 mg L⁻¹) con una concentración inicial de 25 mg L⁻¹ de diatrizoato y 5 mg L⁻¹ Fe II y por último, el efecto de la concentración de Fe (II) (0.1, 0.5, 1.0, 5, 10 y 50 mg L⁻¹) con 25 mg L⁻¹ de diatrizoato y 5 mg L⁻¹ H₂O₂.

2.4- Degradación del diatrizoato mediante proceso Fenton-like (Fe III)

Para estudiar el proceso Fenton-like, los experimentos se realizaron en las mismas condiciones que el método Fenton, pero utilizando cloruro férrico como catalizador.

2.5- Degradación del diatrizoato mediante sales de Fe (VI)

Para la degradación de DTZ mediante Fe (VI), se utilizó ferrato potásico. Ensayos previos mostraron que la degradación del diatrizoato tiene lugar durante los dos primeros minutos, por lo que se fijó como tiempo de seguimiento de la reacción los cinco minutos. Estos experimentos se realizaron a 25°C, pH=6.5, una concentración inicial de DTZ de 25 mg L⁻¹ y 200 mg L⁻¹ de ferrato de potasio. Al igual que en los dos casos anteriores, la solución inhibidora utilizada fue 1000 mg L⁻¹ de nitrito sódico, empleando 1 ml de la misma por cada 5 ml de muestra tomada.

Además, se estudio el efecto de la relación molar Fe (VI):DTZ en el proceso, fijando una concentración inicial de DTZ de 25 mg L^{-1} , en todos los casos, y se varió la concentración de Fe (VI) conforme a las relaciones molares 3:1, 5:1, 10:1, 15:1, 100:1. Así, la relación molar Fe (VI):DTZ óptima determinada fue 100:1. También se estudió la influencia que tiene el pH del medio en el sistema oxidante Fe (VI), bajo valores de pH iguales a 1.2, 2.8, 5 y 11. Para las diferentes especies de ferrato dominantes a dichos pH, se determinaron las constantes de velocidad de reacción con el diatrizoato en función de las constantes de reacción observadas en cada caso según la siguiente ecuación:

$$K_{OB} = k \times [\text{Fe (VI)}] \quad (1)$$

Donde K_{OB} es la constante de de reacción observada que se corresponde con la pendiente de la recta obtenida en la representación gráfica del $\ln C/C_0$ (C y C_0 son las concentraciones finales e iniciales de diatrizoato, respectivamente) frente al tiempo de reacción; k (min^{-1}) es la constante de velocidad de reacción del diatrizoato con las diferentes especies químicas de ferrato presentes en función del pH del medio; $[\text{Fe (VI)}]$ es la concentración inicial de ferrato añadida.

2.6- Degradación del diatrizoato mediante los procesos UV, UV/ H_2O_2 y UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Los ensayos de fotodegradación se realizaron empleando una concentración inicial de 25 mg L^{-1} , tomándose 1.5 ml de muestras cada minuto durante la duración del ensayo. Las experiencias se realizaron en un foto-reactor que posee un diámetro interior de 13 cm y una altura de 45 cm. Las paredes del foto-reactor están fabricadas en acero inoxidable. El foto-reactor está dotado de un sistema portatubos que permite albergar 6 tubos de cuarzo. Los tubos están fabricados en cuarzo, con una transmitancia del 92% para una $\lambda=254 \text{ nm}$, un espesor de pared de 3 mm, y poseen un diámetro interior de 15 mm, con una altura de 300 mm. En el centro del sistema portamuestras se alberga una lámpara de mercurio de baja presión (Hg 253.70nm) Heraeus Noblelight modelo TNN 15/32 (15W), de manera que su disposición garantiza una irradiación uniforme de los seis tubos de cuarzo. El interior del foto-reactor se llenaba con agua ultrapura de modo que rodeara al sistema portatubos y a la lámpara de mercurio. Éste agua se mantenía en continua recirculación a una temperatura

constante, 25.0 ± 0.2 °C, empleando un ultratermostato Frigiterm. Además, el foto-reactor está dotado de un sistema de agitación magnética que permitía mantener en constante agitación las soluciones contenidas en el interior de los tubos de cuarzo.

2.7- Determinación de la constante de velocidad de reacción del diatrizoato con el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$

Se determinó la constante de velocidad de reacción de diatrizoato con el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}$) mediante experimentos de cinética competitiva, utilizando como compuesto de referencia la citarabina (CTB) ($k_{(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{CTB})} = 1.61 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [12], en diferentes relaciones molares entre ambos (1:1, 1:2, 2:1) y empleando $10000 \mu\text{M}$ de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Si se representa $\text{Ln} \left(\frac{[\text{DTZ}]}{[\text{DTZ}]_0} \right)$ vs $\text{Ln} \left(\frac{[\text{CTB}]}{[\text{CTB}]_0} \right)$ la pendiente de la gráfica nos permite calcular la constante de reacción del radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}$) con el DTZ mediante la ecuación:

$$K_{\text{obs}} = \frac{k_{(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{CTB})}}{k_{(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{DTZ})}} \quad (2)$$

Donde $k_{(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{CTB})}$ es el valor de la constante de reacción de la citarabina con el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $1.61 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_{obs} es valor medio de las pendientes de las gráficas $\text{Ln} \left(\frac{[\text{DTZ}]}{[\text{DTZ}]_0} \right)$ vs $\text{Ln} \left(\frac{[\text{CTB}]}{[\text{CTB}]_0} \right)$, para relaciones 1:1, 1:2 y 2:1 del diatrizoate con la citarabina y $k_{(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{DTZ})}$ es la constante de reacción del diatrizoate con el radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

2.8- Recogida y caracterización de las aguas procedentes de estaciones de tratamiento

Para estudiar la influencia de la composición química del agua en los procesos de oxidación estudiados, se recolectaron muestras de aguas naturales superficiales procedentes de la Estación de Tratamiento de Agua Potable de Motril. Las aguas, una vez caracterizadas y filtradas, se mantuvieron refrigeradas hasta su uso.

La concentración de aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) en las muestras de agua fueron determinadas por cromatografía iónica mediante el equipo Dionex DX 100, dotado con un automuestreador ASM y un detector de conductividad que incluye una célula de compensación automática de la temperatura y un supresor de conductividad ASRS-ULTRA (4 mm). Para la cuantificación de los aniones estudiados se empleó una columna de intercambio iónico (IonPac AS4A, 4×250 mm) equipada con una precolumna (AG4A, 4×50 mm.). Las separaciones se llevaron a cabo usando una velocidad de flujo de 2 ml min^{-1} y un volumen de inyección de 25 μl . La corriente aplicada al supresor de conductividad fue 100 mA. La fase móvil es una mezcla de 1.9 mM de Na_2CO_3 y 0.85 mM de NaHCO_3 en proporciones 1:1 (v/v).

La concentración de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ se determinó mediante el método de valoración con HCl, usando como indicador verde bromocresol y como indicador de punto final la fenolftaleína.

2.9- Métodos de análisis

2.9.1- Determinación de diatrizoato en disolución acuosa

La concentración de diatrizoato se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase inversa, usando un equipo marca Thermo– Fisher equipado con un detector visible-ultravioleta y un automuestreador con capacidad para 120 viales. La columna cromatográfica empleada fue una Nova-Pak® C18 (tamaño de partícula 4 μm ; 3.9×150 mm). La fase móvil utilizada está formada por un 80% de una disolución de ácido fosfórico al 1% y un 20% de agua ultrapura, en modo isocrático, con un flujo de $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; la longitud de onda del detector se fijó en 254 nm; el volumen de inyección es de 100 μL .

2.9.2- Determinación de la concentración de atrazina

Para determinar la energía radiante de la lámpara se ha empleado atrazina como actinómetro [13]. Para determinar la concentración de atrazina, se ha usado el equipo de HPLC, anteriormente reseñado, con una columna cromatográfica de las mismas

características que la usada en la determinación de DTZ. La fase móvil empleada ha sido una disolución tampón a pH=4.5, con un 50 % de acetato amónico 2.5 mM y 50% de acetonitrilo, en modo isocrático, y un flujo de 1 mL min⁻¹.

2.9.3- Determinación de Carbono Orgánico Total

El carbono orgánico total (TOC) presente en la disolución se determinó mediante un equipo Shimadzu V-CSH con automuestreador ASI-V. Las muestras de agua (5 ml) se inyectan en la cámara de reacción del equipo, rellena con un catalizador oxidante y a una temperatura de 680°C. El agua se vaporiza y el carbono, orgánico e inorgánico, se oxida a CO₂. Este CO₂ se transporta, mediante una corriente de aire, y se mide en un analizador de infrarrojos no dispersivo. El IC se determina inyectando la muestra en una cámara de reacción distinta, que contiene ácido fosfórico. Bajo condiciones ácidas, todo el IC se transforma en CO₂, que se cuantifica en el detector de infrarrojos. En estas condiciones, el carbono orgánico no se oxida, por lo que sólo se determina el IC. El TOC se obtiene por diferencia entre el valor obtenido de TC y el IC.

2.9.4- Determinación de la toxicidad de los subproductos de degradación

La toxicidad de los productos resultantes de la degradación del DTZ se cuantificó empleando un biotest normalizado (DIN/EN/ISO 11348-2) que relaciona la toxicidad de la muestra con la inhibición de la intensidad luminosa de la bacteria *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177) tras 15 minutos de exposición a la muestra. El descenso en la bioluminiscencia fue medido mediante un equipo LUMISTOX 300 [14]. Los resultados fueron expresados en porcentaje de inhibición (I%) el cual se determinó comparando la respuesta dada por una disolución salina de control con la correspondiente a la muestra a evaluar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- Reactivo Fenton

Existe una amplia bibliografía en la que se pone de manifiesto la eficacia del reactivo Fenton en la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en el agua [6, 8]. El peróxido de hidrógeno, por sí mismo, es un oxidante fuerte, con un potencial estándar de 1.80 V a pH=0 y de 0.87V a pH=14, pudiendo reaccionar directamente sobre los contaminantes presentes en el medio, o bien, formar el radical hidroxilo (Reacción 3) quien reaccionaría con los compuestos contaminantes (Reacciones 5 y 6):



En el sistema Fenton, bajo condiciones ácidas, pH=2-4, los iones Fe^{2+} actúan como catalizadores de la reacción produciendo radicales hidroxilo (Reacción 7.a-b):

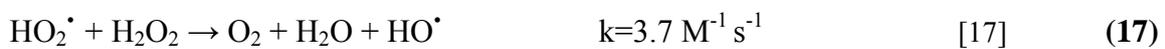
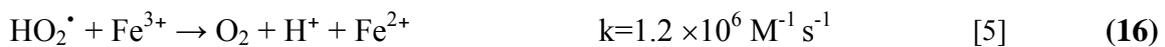
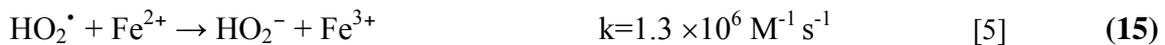
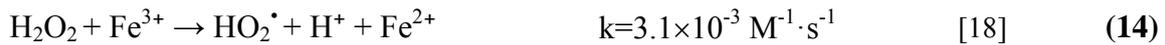


Los radicales hidroxilos, a su vez, pueden reaccionar con los iones ferrosos, con el peróxido de hidrógeno, con otros radicales o con las sustancias contaminantes (DTZ) (Reacciones 8-13):

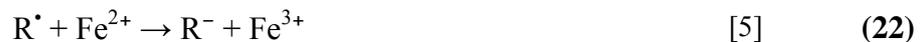




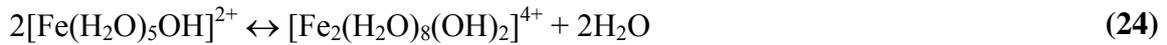
Por otra parte, los iones Fe^{3+} formados (Reacción 8) también reaccionan con el peróxido de hidrógeno y el radical HO_2^\bullet para formar de nuevo el ion Fe^{2+} (Reacciones 14-16).



Por tanto, los compuestos contaminantes (R) pueden reaccionar con el radical hidroxilo, dando una especie intermedia R^\bullet que a su vez puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno, con el oxígeno disuelto en el medio y con los iones férrico y ferroso tal y como proponen Neyens and Baeyens (Reacciones 18-23) [5]:



Neyens and Baeyens 2003 y Jiang, Pang et al. 2010 han establecido que el pH óptimo para sistema Fenton es 3.0, ya que es necesaria al presencia de protones en el medio para que se produzca las Reacciones 7.a y 7.b [5, 19]. Además, a pH menores de 3.0, se forma la especie $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ que reacciona más lentamente con el peróxido de hidrógeno [17] reduciéndose la concentración de radicales hidroxilo presentes el medio. Por otro lado, la reacción Fenton se ralentiza con valores de pH superiores a 4.0, debido a la precipitación de complejos de hierro (Reacciones 24-26) que provocan la inhibición de la formación de radicales hidroxilo [20]. Por todo ello, se seleccionó como pH de trabajo el pH=3.0.



En primer lugar, se estudió la influencia del peróxido de hidrógeno en la degradación del diatrizoato. Para ello, se agitó durante 24 horas 25 mg L⁻¹ DTZ con 5 mg L⁻¹ H₂O₂ en ausencia de luz, obteniéndose una degradación del 22.40% del DTZ inicial (Experimento Núm. 1, Tabla 1). A continuación, se realizaron diferentes experiencias aplicando el proceso Fenton; los resultados obtenidos, Tabla 1, reflejan que al aumentar la concentración de Fe²⁺ desde los 0.1-50.0 mg L⁻¹ el porcentaje de DTZ degradado no se incrementa notablemente, pasando tan solo del 24.0% al 32.0% (Experimentos Núm. 3, 9-13). Sin embargo, Real et al. 2009 [15] determinaron que al aumentar la concentración inicial de iones Fe²⁺ en el sistema de 0.1 mM a 0.5 mM, se incrementaba notablemente la eliminación del medio de contraste, pasando del 20.6% al 41.5%. Sin embargo otros autores [3, 6, 21] indican que la concentración inicial de Fe²⁺ no es la determinante en el proceso de degradación, si no la presencia de Fe³⁺ formado a partir de la Reacciones 8 y 15, de aquí que el factor determinante en el proceso Fenton sea la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. Por ello, se estudió su influencia en el proceso de degradación del DTZ, determinándose que la degradación del DTZ pasaba del 29.0 % para una concentración de 5 mg L⁻¹ de H₂O₂ al 72.0% para una concentración de H₂O₂ 50.0 mg L⁻¹ (Experimentos Núm. 3, 6-8, Tabla 1). El análisis de la varianza de los tres factores considerados, [DTZ]₀, [Fe²⁺] y [H₂O₂] en la variable respuesta, porcentaje de DTZ degradado, muestra que únicamente son significativos (P-valor < 0.05) la concentración inicial de DTZ y la concentración de H₂O₂ adicionada (Tabla 2).

Tabla 1. Resultados obtenidos para la eliminación del diatrizoato (DTZ) mediante el sistema Fenton.

Exp. Núm.	DTZ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	% Degradado
1	25	0.0	5.0	22.4
2	10	5.0	5.0	45.0
3	25	5.0	5.0	27.0
4	50	5.0	5.0	23.0
5	100	5.0	5.0	21.0
6	25	5.0	15.0	56.0
7	25	5.0	25.0	65.0
8	25	5.0	50.0	72.0
9	25	0.1	5.0	24.0
10	25	0.5	5.0	24.0
11	25	1.0	5.0	24.0
12	25	10.0	5.0	30.0
13	25	50.0	5.0	32.0

Tabla 2. Análisis de Varianza de la influencia de la concentración inicial de DTZ, concentración de H₂O₂ y concentración de Fe²⁺ en el porcentaje de degradación de DTZ mediante el sistema Fenton.

Efectos principales	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
[DTZ] ₀	362.83	3	120.94	51.83	0.0190
[Fe ²⁺]	80.14	6	13.36	5.72	0.1562
[H ₂ O ₂]	2182.17	3	727.39	311.74	0.0032

3.2- Sistema Fenton-like

El proceso oxidante Fenton se encuentra limitado por la velocidad de formación de los radicales hidroxilo. Además, en presencia de peróxido de hidrógeno, la concentración de Fe²⁺ es baja comparada con la de Fe³⁺, porque la constante de velocidad de reacción de ión ferroso con H₂O₂ (Reacción 7.a) es mayor que la constante de reacción del peróxido con el ión férrico (Reacción 14), a lo que hay que añadir la generación de Fe³⁺ en el proceso

Fenton (Reacciones 7.a-b, 8). Todo esto puede hacer pensar que el proceso catalítico de descomposición del H_2O_2 en el proceso Fenton, puede deberse a la actuación del ión férrico preferentemente. Ante esta situación, en el presente Capítulo se ha estudiado la posibilidad de degradar el diatrizoato por el proceso oxidante conocido como Fenton-like, consistente en la adición de sales de hierro al medio, que aporten el ión férrico para que reaccione con el peróxido de hidrógeno y comience el proceso de formación de radicales oxidantes: el hidroxilo (HO^\bullet) y el hidroperoxilo (HO_2^\bullet), con un potencial de oxidación de 2.80 eV y 1.25 eV, respectivamente (Reacciones 14 y 17).

El sistema Fenton-like se basa en la formación de los peroxocomplejos $[\text{Fe}^{3+}(\text{HO}_2)]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{3+}(\text{HO})(\text{HO}_2)]^+$ que ocurren al poner en contacto el ión férrico con peróxido de hidrógeno [18] (Reacciones 27 y 28). Seguidamente, se produce su descomposición en iones Fe^{2+} e hidroperoxilo, conforme a las Reacciones 28 y 29. Así, se generan en el medio iones ferroso capaces de catalizar la descomposición de H_2O_2 para producir radicales hidroxilo (Reacciones 27-30 y 7.a y 7.b) [18].



Una vez iniciado el proceso, tienen lugar las reacciones de propagación de radicales hidroxilo e hidroperoxilo (Reacciones 9 y 17) inhibiéndose el proceso mediante las Reacciones 8, 12, 13, 15 y 16.

En Tabla 3, Experimentos Núm. 14-27, se muestran los resultados obtenidos para la degradación del diatrizoato mediante el sistema Fenton-like. También se ha estudiado el efecto que sobre dicho proceso tendrían diferentes concentraciones de H_2O_2 y Fe^{3+} .

Tabla 3. Resultados experimentales obtenidos para la degradación del DTZ por el sistema Fenton-like.

Exp. Núm.	DTZ (mg L ⁻¹)	Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	% Degradado
14	10	5.0	5.0	66.20
15	25	5.0	5.0	40.00
16	50	5.0	5.0	35.70
17	75	5.0	5.0	30.50
18	100	5.0	5.0	28.10
19	25	5.0	15.0	57.80
20	25	5.0	25.0	60.50
21	25	5.0	50.0	83.00
22	25	5.0	100.0	100.00
23	25	0.1	5.0	17.80
24	25	0.5	5.0	20.90
25	25	1.0	5.0	30.30
26	25	10.0	5.0	49.30
27	25	50.0	5.0	43.00

Los resultados obtenidos muestran que para una misma concentración inicial de Fe³⁺ y H₂O₂, 5 mg L⁻¹, al aumentar la concentración inicial de DTZ disminuye el porcentaje degradado de DTZ, pasando del 66.20% para 10 mg L⁻¹ de DTZ al 28.10% cuando la concentración inicial de DTZ es de 100 mg L⁻¹. Además, al representar como varía el porcentaje degradado de DTZ en función de las distintas variables operacionales para el proceso Fenton y Fenton-like (Figura 1) se observa que los mejores resultados se obtienen cuando se emplea como catalizador Fe³⁺ y que independientemente del catalizador utilizado, Fe²⁺ y Fe³⁺, es la variación en la concentración de peróxido de hidrógeno la que más influye en proceso de degradación, como demuestra el P-valor obtenido para el análisis de la varianza de dicha variable tanto en el proceso Fenton-Like (Tabla 4) como Fenton (Tabla 3). Por último, el ANOVA del proceso Fenton-Like (Tabla 4), muestra que en este caso, a diferencia de lo que ocurría con el proceso Fenton, la concentración inicial de Fe³⁺ influye de modo significativo en el proceso de eliminación de DTZ (P-valor = 0.0152 < 0.05).

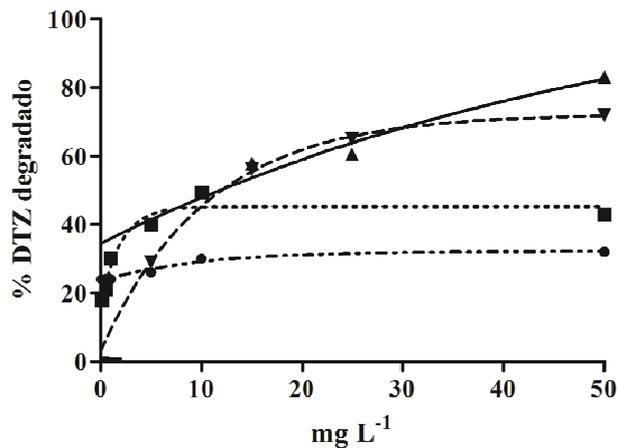


Figura 1. Porcentaje de diatrizoato eliminado en función de la concentración inicial de: H_2O_2 , Fe^{2+} y Fe^{3+} . $\text{pH}=3$; $T=295\text{ K}$; $[\text{DTZ}]_0=25\text{ mg L}^{-1}$. (▼) $[\text{Fe}^{2+}]=5\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5, 15, 25, 50, 100\text{ mg L}^{-1}$; (▲) $[\text{Fe}^{3+}]=5\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5, 15, 25, 50, 100\text{ mg L}^{-1}$; (●) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]=5, 15, 25, 50, 100\text{ mg L}^{-1}$; (■) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=5\text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]=5, 15, 25, 50, 100\text{ mg L}^{-1}$.

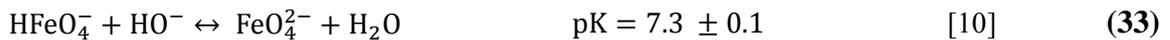
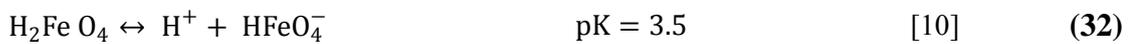
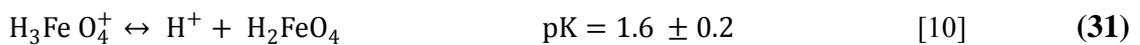
Tabla 4. Análisis de la Varianza del % de degradación de DTZ mediante el sistema Fenton-like.

Efectos principales	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
$[\text{DTZ}]_0$	936.73	4	234.18	3421.21	0.0126
$[\text{Fe}^{3+}]_0$	835.84	5	167.17	2442.18	0.0152
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	2807.45	3	935.82	13671.56	0.0062

3.3- Sistema basado en Fe (VI)

Actualmente, el proceso basado en el uso de sales de ferrato es considerado como una alternativa a tener en cuenta en los tratamientos químicos de aguas residuales y potables, ya que junto a sus propiedades oxidantes, cabe resaltar su poder de desinfección y coagulación. Todo ello, permite aprovechar dichas propiedades por separado, o bien, en su conjunto a la hora de plantear su utilidad en el tratamiento de las aguas. Además, otro factor a considerar, es que sus productos de descomposición, ión férrico y oxígeno, no son tóxicos [9-11].

El ferrato es un agente oxidante energético en medio acuoso, con un potencial de oxidoreducción de 2.20 V a 0.70 V en medio ácido y básico, respectivamente. Bajo condiciones ácidas, su potencial redox es mayor que otros oxidantes comúnmente utilizados en el tratamiento de las aguas [11]; sin embargo, este proceso se suele realizar bajo condiciones de basicidad ($\text{pH} \geq 8$) debido a las restricciones experimentales que presenta el ferrato por su inestabilidad a valores de pH ácido [9, 10, 22]. Esta dependencia con respecto al valor de pH, se debe fundamentalmente a las especies protonadas que se forman del ión ferrato; dichas especies son H_3FeO_4^+ , H_2FeO_4 , HFeO_4^- y FeO_4^{2-} (Reacciones 31-33) (Figura 2):



En medios con pH neutros y alcalinos, predominan el ión ferrato de hidrógeno y el ión ferrato respectivamente, especies más estables en disolución pero con un menor potencial de oxidación. El descenso del poder oxidante de este sistema a valores de pH superiores a 8, se debe a la disminución en la concentración de HFeO_4^- (Reacción 33), formando el anión FeO_4^{2-} .

Jiang y Lloyd han establecido que el proceso de oxidación basado en sales de ferrato es más eficiente cuando se emplea el rango de concentraciones 3:1-15:1 (ferrato:contaminante) [9]. Los resultados obtenidos, (Tabla 5, Experimentos Núm. 28-32), muestran que para una concentración de diatrizoato de 25 mg L^{-1} a $\text{pH}=6.5$, los porcentajes de eliminación varían entre 10.7-21.6%, para relaciones comprendidas entre 3:1–100:1. Estos resultados sugieren una baja reactividad entre ambos compuestos, como muestra el valor de la constante de velocidad determinada, $k = 1.937 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Tabla 5. Resultados experimentales obtenidos para la degradación del diatrizoato por el sistema Fe (VI). $[\text{DTZ}]_0 = 3.82 \times 10^{-5} \text{ M}$ (25 mg L⁻¹).

Exp. Núm.	pH	Fe (VI) (M)	Relación molar Fe (VI): DTZ	% Degradado
28	6.5	11.46×10^{-5}	3:1	20.70
29	6.5	19.10×10^{-5}	5:1	10.70
30	6.5	38.20×10^{-5}	10:1	14.80
31	6.5	57.30×10^{-5}	15:1	20.00
32	6.5	3.82×10^{-3}	100:1	21.60
33	1.2	3.82×10^{-3}	100:1	34.50
34	2.8	3.82×10^{-3}	100:1	55.50
35	5.0	3.82×10^{-3}	100:1	46.50
36	11.0	3.82×10^{-3}	100:1	6.00

También se estudió la influencia del pH en los porcentajes de degradación del DTZ seleccionando los valores de pH 1.2, 2.8, 5.0 y 11.0 (Experimentos Núm. 33-36, Tabla 5). Los porcentajes de degradación determinados muestran que a valores de pH inferiores 5.0, el proceso de oxidación del diatrizoato es más eficaz que en medio básico donde la especie de Fe (VI) presente es la FeO_4^{2-} , que posee un menor potencial de oxidación (0.70V). Los valores de la constantes de velocidad de reacción del ferrato con el DTZ correspondientes a los diferentes pH 1.2, 2.8, 5.0 y 11.0, son $1.10 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.74 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.04 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $3.61 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente; como puede observarse, a pesar de que estos valores indican una velocidad de reacción entre dichos compuestos baja, para el caso de pH básico es del orden de diez veces inferior al resto. Comparando los resultados de porcentajes de degradación obtenidos según los diferentes pH con las diferentes especies de Fe (VI) dependientes del mismo (Figura 2), se observa cómo los mejores resultados se obtienen cuando la especie predominante en el medio es el ferrato de dihidrógeno.

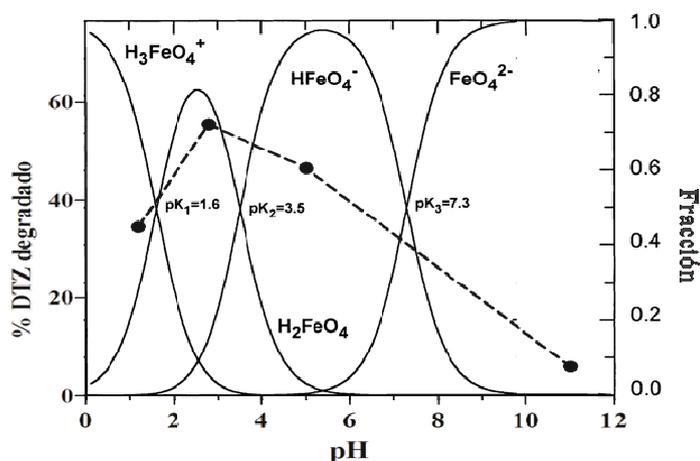


Figura 2. Porcentaje de DTZ degradado (●), en función del pH del medio y de la especie de Fe (VI) actuante (H_3FeO_4^+ , H_2FeO_4 , HFeO_4^- and FeO_4^{2-}) [10].

3.4- Sistemas basados en radiación UV (UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$)

3.4.1- Radiación UV

En primer lugar, se estudió la cinética del proceso de fotooxidación por radiación ultravioleta durante sesenta minutos y a una concentración inicial de 25 mg L^{-1} de DTZ. Los resultados obtenidos mostraron que la concentración de DTZ permanecía constante a partir de los diez minutos, por lo que se fijó este intervalo de tiempo como tiempo de seguimiento de la reacción. En la Tabla 6, se muestran las condiciones experimentales y los resultados obtenidos para cada una de ellas.

Se analizó la influencia que el pH del medio podría ejercer sobre la fotodegradación (Experimentos Núm. 37-39), observándose que para pH 2.0 y 12.0 se obtienen valores similares, mientras que para pH=6.5 se obtiene la constante de fotodegradación más elevada, $(17.1 \pm 0.4) \times 10^{-2}$, y el porcentaje degradado más elevado. Esta diferencia podría atribuirse a las diferentes especies del DTZ predominantes en función del pH, tal y como se muestra el diagrama de especies del DTZ de la Figura 3.

Tabla 6. Resultados experimentales obtenidos para la fotooxidación del DTZ. $[\text{DTZ}]_0 = 3.82 \times 10^{-5} \text{ M}$ (25 mg L^{-1}).

Exp. Núm.	pH	H ₂ O ₂ (mM)	K ₂ S ₂ O ₈ (mM)	% Degradado	K _{OB} × 10 ² (min ⁻¹)
37	2.0	0	0	78.0	14.6 ± 0.5
38	6.5	0	0	80.6	17.1 ± 0.4
39	12.0	0	0	75.7	14.2 ± 0.5
40	2.0	0.1	0	78.9	16.3 ± 0.6
41	2.0	0.5	0	77.4	13.3 ± 0.5
42	2.0	1.0	0	82.8	17.3 ± 0.5
43	2.0	10.0	0	80.4	16.0 ± 0.5
44	6.5	0.1	0	90.9	23.7 ± 0.7
45	6.5	0.5	0	91.3	24.7 ± 0.8
46	6.5	1.0	0	91.3	24.7 ± 0.8
47	6.5	10.0	0	77.1	15.4 ± 0.6
48	12.0	0.1	0	70.6	14.6 ± 0.6
49	12.0	0.5	0	73.0	12.6 ± 0.6
50	12.0	1.0	0	73.0	12.6 ± 0.6
51	12.0	10.0	0	58.5	9.0 ± 0.3
52	2.0	0	0.1	64.3	13.4 ± 0.4
53	6.5	0	0.1	64.0	13.9 ± 0.5
54	12.0	0	0.1	70.9	9.8 ± 0.4
55	2.0	0	1.0	69.4	15.7 ± 0.4
56	6.5	0	1.0	73.4	15.5 ± 0.6
57	12.0	0	1.0	68.4	13.4 ± 0.6
58	2.0	0	10.0	76.8	22.8 ± 0.7
59	6.5	0	10.0	78.3	21.2 ± 0.3
60	12.0	0	10.0	74.3	18.5 ± 0.4

A partir de las constantes de velocidad de degradación obtenidas para los distintos pH: $K_{pH\ 2} = 0.146 \text{ min}^{-1}$, $K_{pH\ 6.5} = 0.171 \text{ min}^{-1}$, $K_{pH\ 12} = 0.142 \text{ min}^{-1}$, se determinó el rendimiento cuántico. Este parámetro describe la eficiencia de la radiación UV en el proceso de degradación/conversión de un determinado compuesto, y se define como el número de moles del compuesto que se han degradado, dividido entre el número de fotones absorbidos por el sistema. De acuerdo con esto, el rendimiento cuántico del diatrizoato se calculó mediante la Ecuación 34.

$$K_{\lambda} = 2.303 \cdot E_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda} \quad (34)$$

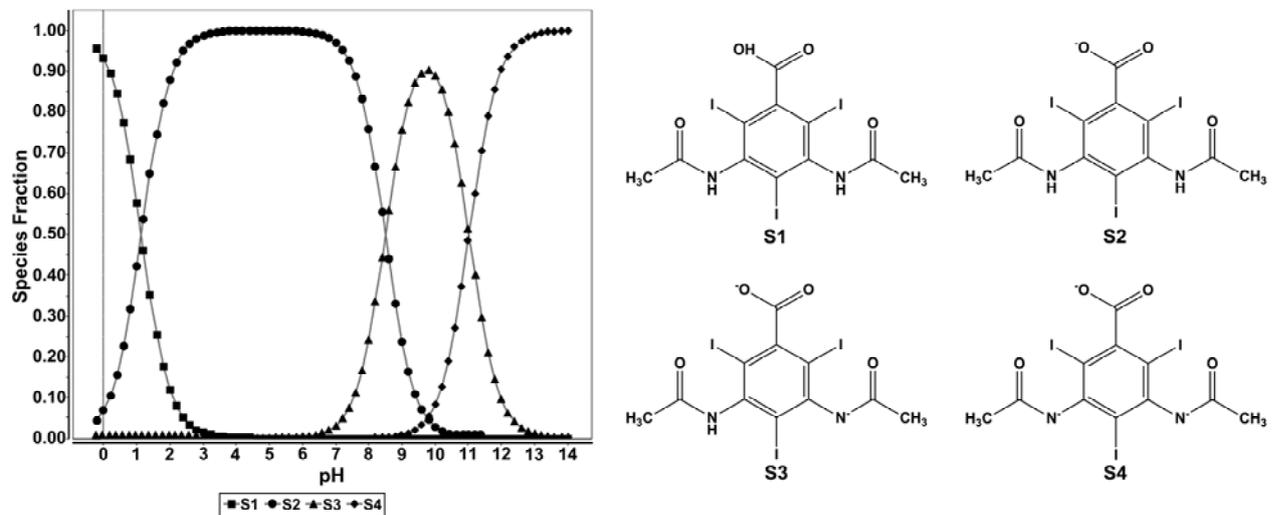


Figura 3. Diagrama de especies del DTZ en función del pH.

Donde Φ_λ es el rendimiento cuántico (mol Einstein^{-1}), K_λ es la constante de velocidad de fotodegradación de DTZ observada, $E_\lambda = 6.16 \cdot 10^{-3}$ ($\text{Einstein s}^{-1} \text{m}^{-2}$) es la energía radiante emitida por la lámpara a la longitud de onda de 254 nm, ϵ_λ es el coeficiente de absorción molar a dicha longitud de onda ($\epsilon_\lambda = A/(C \cdot l)$) donde A es la absorbancia a 254 nm, C es la concentración de DTZ en mol m^{-3}).

El rendimiento cuántico determinado para los diferentes valores de pH: $\Phi_\lambda = 0.023 \pm 0.005 \text{ mol Einstein}^{-1}$ para $\text{pH}=2.0$, $\Phi_\lambda = 0.026 \pm 0.004 \text{ mol Einstein}^{-1}$ para $\text{pH}=6.5$, $\Phi_\lambda = 0.022 \pm 0.005 \text{ mol Einstein}^{-1}$ para $\text{pH}=12.0$, demuestra que el proceso de fotodegradación es independiente del pH del medio.

3.4.2- Proceso UV/H₂O₂

El uso combinado de UV/H₂O₂ provoca la ruptura de la molécula de peróxido de hidrógeno mediante la radiación UV, produciéndose por cada molécula de H₂O₂, dos radicales hidroxilo (Reacción 35). Por ello, se estudió el sistema UV/H₂O₂ en la oxidación del medio de contraste diatrizoato, mediante la realización de experimentos en los que se modificó la concentración de peróxido de hidrógeno a diferentes pH, para estudiar su influencia (Experimentos Núm. 40-51).



En la Figura 4, se muestra como varía el porcentaje de DTZ degradado en función de la concentración de H_2O_2 y del pH. En ella, se observa que el porcentaje degradado más elevado se obtiene para el $\text{pH}=6.5$ y para concentraciones de H_2O_2 comprendidas en el rango $0.1\text{-}1.0 \text{ mM}$, mientras que para concentraciones de 10.0 mM de H_2O_2 disminuye.

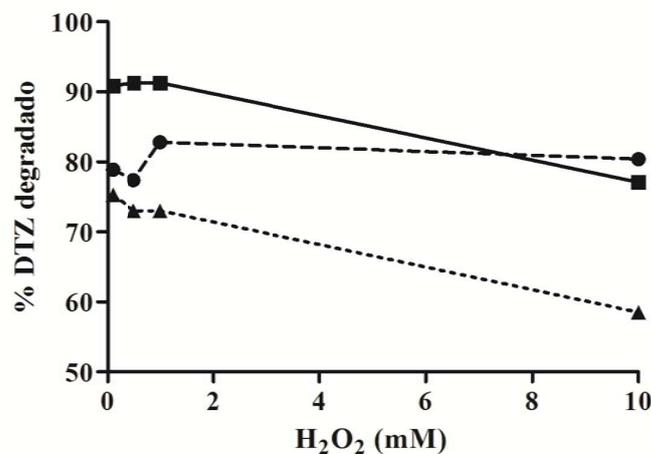
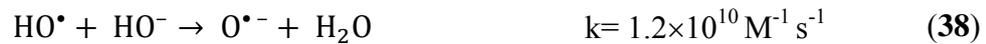


Figura 4. Influencia de la concentración de H_2O_2 y del pH en el porcentaje eliminado de DTZ. (●), $\text{pH}=2.0$; (■), $\text{pH}=6.5$; (▲), $\text{pH}=12.0$. $T=295 \text{ K}$. $[\text{DTZ}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$.

La adición de peróxido de hidrógeno mejora el proceso de degradación a $\text{pH} 2.0$ y 6.5 , gracias a la formación de especies radicalarias fuertemente oxidantes (HO^\bullet , $E_0 = 2.80 \text{ V}$; H_2O_2 , $E_0 = 1.78 \text{ V}$; HO_2^\bullet , $E_0 = 1.70 \text{ V}$; $\text{O}_2^{\bullet-}$, $E_0 = 0.59 \text{ V}$; y O_2 , $E_0 = 1.20 \text{ V}$) (Reacciones 9, 13, 17 and 36-38) que reaccionan con el DTZ presente en el medio (Reacción 12).



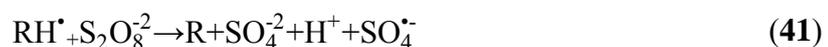
A $\text{pH} 12$, se observan valores de DTZ eliminados inferiores que a pH ácido o neutro, debido a que pH básico se favorece la Reacción 38 [23] produciéndose la retirada de radicales hidroxilo del medio con una constante de velocidad de reacción de $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, generándose la especie $\text{O}^{\bullet-}$ que es menos reactiva.



Además, para concentraciones de H_2O_2 superiores a 1.0 mM la constante de velocidad del proceso de fotodegradación disminuye para los tres pH estudiados, ya que cuando hay exceso de peróxido de hidrógeno éste actúa como atrapador de radicales hidroxilo, generando radicales hidroperoxilos y superóxidos que son menos oxidantes que los radicales hidroxilo (Reacción 9).

3.4.3- Proceso UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Se estudió la fotooxidación del medio de contraste diatrizoato mediante el proceso UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. El peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) es un oxidante fuerte ($E_0=2.05 \text{ V}$) que se ha empleado en la degradación de contaminantes [24-28]. Sin embargo, debido a que las reacciones con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ son muy lentas a temperatura ambiente, se han propuesto diferentes métodos para activar o acelerar la degradación de moléculas orgánicas [28]. Estos métodos consisten en la generación de radicales sulfatos $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E_0=2.6 \text{ V}$) por medio de la descomposición fotoquímica o térmica del $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [29-33]. En nuestro caso, la reacción se activa mediante la acción de la radiación ultravioleta (Reacción 39), generándose los radicales sulfatos que actuarán sobre el compuesto a degradar (Reacciones 39-42):



En primer lugar, se determinó la constante de velocidad de reacción de la degradación de diatrizoato por el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}}$. Para ello, se llevaron a cabo experimentos de cinética competitiva, utilizando la citarabina como compuesto de referencia, la cual tiene una

constante de degradación radicalaria conocida, $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}\text{CTB}} = 1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [12]. El valor obtenido para dicha constante fue de $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}\text{DTZ}} = 6.59 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

En los Experimentos Núm. 52-60 (Tabla 4), se estudió la influencia de la concentración de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y el pH del medio, en la degradación del diatrizoato. Los resultados muestran que, independientemente del pH del medio, a mayores concentraciones de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, se incrementa la oxidación del compuesto. Sin embargo, en general, se observa cómo los porcentajes de degradación resultantes son inferiores a los obtenidos para el sistema UV/ H_2O_2 (Experimentos Núm. 37-51), ya que la constante de velocidad de reacción del diatrizoato con el radical sulfato es inferior a las de algunas de las reacciones de recombinación radicalaria (Reacciones 43-48) que pueden darse en el medio [22, 28].



El análisis de la varianza de las variables pH y concentración inicial de peroxodisulfato (Tabla 7) sobre la constante de velocidad, muestra que las dos variables influyen en el valor de la constante de velocidad del proceso (P-valor < 0.05 , Tabla 7). Así, al representar como varía k vs pH (Figura 5) se observa que esta disminuye a pH básico, siendo este efecto más acusado cuando la concentración de peroxodisulfato es más elevada, ya que como se observa en la Reacción 48, los radicales hidroxilo generados también pueden actuar

capturando los radicales sulfato formados con una constante de reacción superior a la que posee dicho radical con el DTZ.

Tabla 7. Análisis de Varianza sobre las constantes de velocidad K_{OB} para el sistema $K_2S_2O_8/UV$.

Efectos principales	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
pH	0.002052	2	0.00102	18.34	0.0097
$[K_2S_2O_8]_0$	0.011358	2	0.00006	100.98	0.0004

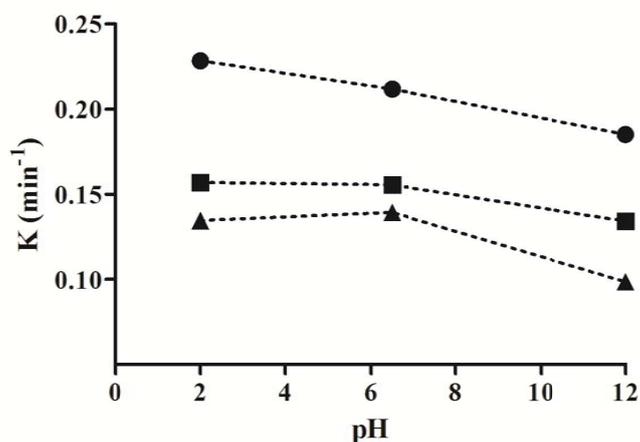
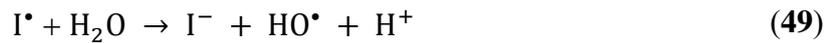


Figura 5. Influencia del pH en la velocidad de reacción del radical sulfato con el diatrizoato en presencia de radiación ultravioleta, a diferentes concentraciones de peroxodisulfato inicial. (●) 10. mM; (■) 1 mM; (▲) 0.1 mM. $T=295$ K. $[DTZ]_0 = 25$ mg L^{-1} .

Finalmente, indicar que en todos los casos, tras la realización de los experimento (Experimentos Núm. 37-60), la solución adquiriría una coloración amarilla permanente. Este hecho también ha sido observado por otros autores que han estudiados la oxidación fotoquímica de medios de contraste no iónicos (iopentol e iopromida) [34], estudios en los cuales se ha atribuido este hecho, a la liberación del radical I^{\bullet} y la posterior formación del ión triyoduro (Reacciones 49-51).



3.5. Influencia de la matriz de agua en los PAOs

Al objeto de estudiar la influencia de la naturaleza de la matriz en el proceso de degradación del DTZ mediante los distintos PAOs considerados, se eligió como matriz de referencia una muestra de agua superficial cuyas características más relevantes se muestran en la Tabla 8. Se seleccionó como variables de reacción de los PAOs aquellas que reunían las condiciones óptimas de degradación del diatrizoato en agua destilada: i) Sales de hierro, se seleccionaron las condiciones de los Experimentos Núm. 8, 22 y 34 para los procesos Fenton, Fenton-*like* y sales de Fe (VI), respectivamente; y ii) Procesos de fotooxidación, se seleccionaron las condiciones experimentales para UV, UV en presencia de H₂O₂ y de K₂S₂O₈ de los Experimentos Núm. 38, 41 y 59, respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.

Tabla 8. Características químicas de la matriz de agua.

Tipo de agua	pH	[HCO ₃ ⁻] (meq L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mg L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mg L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mg L ⁻¹)	TOC* (mg L ⁻¹)
Agua ultrapura (UW)	6.8	<BDL ^a	<BDL ^a	<BDL ^a	<BDL ^a	<BDL ^a
Agua superficial (SW)	8.2	3.6	59.8	3.6	4.3	14.9

*TOC: Carbono Orgánico Total. ^aBDL: Inferior al límite de detección.

Aunque los porcentajes de degradación del diatrizoato en los tres procedimientos que emplean sales de hierro, son inferiores cuando se emplea SW (Experimentos Núm. 62, 63 and 64) que en los experimentos realizados en agua ultrapura (Experimentos Núm. 8, 22 y 34), las constantes de velocidad del proceso son similares. Independientemente del tipo de matriz, sigue siendo el método Fenton-*like* seguido del Fenton, los que presentan un mayor grado de degradación del compuesto y mayores velocidades de reacción, siendo dichos resultados manifiestamente superiores a los obtenidos con las sales de Fe (VI). El menor

grado de degradación en SW se debe a la presencia de materia orgánica y a los aniones, los cuales compiten por los radicales generados en el proceso. Este hecho origina una menor disponibilidad en el número de especies radicalarias e oxidantes para interactuar con el compuesto a eliminar, dando como resultado que el porcentaje final de degradación resultante sea inferior.

Tabla 9. Influencia de la matriz en los diferentes PAOs considerados. $[DTZ]_0 = 3.82 \times 10^{-5}$ M (25 mg L⁻¹).

Exp. Núm.	Matriz acuosa	pH	POAs	% Degradado	$k \times 10^2$ (min ⁻¹)
8	UW	3.0	Fenton	72.0	2.08 ± 0.01
61	SW	3.0	Fenton	33.5	2.04 ± 0.01
22	UW	3.0	Fenton-like	100.0	1.97 ± 0.01
62	SW	3.0	Fenton-like	41.0	2.22 ± 0.01
34	UW	3.0	Fe VI	55.5	0.36 ± 0.06
63	SW	3.0	Fe VI	19.8	0.29 ± 0.06
38	UW	6.5	UV	80.6	17.1 ± 0.4
64	SW	6.5	UV	100.0	40 ± 2
41	UW	6.5	UV/H ₂ O ₂	90.9	23.7 ± 0.7
65	SW	6.5	UV/H ₂ O ₂	100.0	55 ± 2
59	UW	6.5	UV/K ₂ S ₂ O ₈	78.3	21.2 ± 0.3
66	SW	6.5	UV/K ₂ S ₂ O ₈	100.0	128 ± 12

En los procesos de fotooxidación, los porcentajes de degradación en los experimentos realizados con agua superficial (Experimentos Núm. 64-66) son mayores que en agua destilada (Experimentos Núm. 38, 41 y 59), alcanzándose en los tres casos el 100% de degradación. Las velocidades de reacción también se incrementan en el agua superficial, especialmente cuando la fotooxidación se realiza en presencia de peroxodisulfato potásico. Estos resultados son debidos a que la materia orgánica natural (NOM) presente en la matriz, actuaría como fotosensibilizador [35, 36], pasando a un estado excitado tras la absorción de la radiación ultravioleta, pudiendo inducir la degradación directa del diatrizoato mediante la transferencia de energía o indirectamente, generando especies radicalarias oxidantes. Si se comparan los tres procedimientos de fotooxidación, el incremento del rendimiento del proceso de degradación se acentúa notablemente en agua superficial tratada con radiación ultravioleta, utilizando el sistema UV/K₂S₂O₈, porque los aniones sulfato presentes en dicha matriz favorecen el equilibrio de la Reacción 52, generándose el anión persulfato [37], S₂O₈²⁻, que descompone mediante la Reacción 53, incrementando la concentración de

iones radicales sulfatos presentes en el medio. Además, el equilibrio de la Reacción 52 se desplaza hacia la izquierda ya que los aniones persulfato generados se consumen en el sistema, incrementando la concentración de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ lo que facilita la eliminación del DTZ.



3.6- Toxicidad y carbono orgánico total

Se estudió la variación de la toxicidad y del carbono orgánico total de los procesos considerados en el presente Capítulo, determinando los valores iniciales y los finales. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados de TOC y Toxicidad tras la oxidación de 25 mg L^{-1} de DTZ, en agua ultrapura y agua superficial natural.

Matriz	POAs	*TOC (mg L^{-1})		Inhibición bacteriana (%)	
		t_0	t_f	t_0	t_f
UW	Fenton	5.09	5.62	<BDL ^a	97.9
SW	Fenton	21.42	25.67	<BDL ^a	97.7
UW	Fenton-like	5.09	5.93	<BDL ^a	97.3
SW	Fenton-like	22.81	22.75	<BDL ^a	97.8
UW	Fe VI	5.09	5.55	<BDL ^a	22.4
SW	Fe VI	21.42	24.95	<BDL ^a	15.4
UW	UV	5.09	7.77	<BDL ^a	41.5
SW	UV	21.42	15.32	<BDL ^a	16.9
UW	UV/H ₂ O ₂	5.09	5.91	<BDL ^a	73.9
SW	UV/H ₂ O ₂	21.52	16.21	<BDL ^a	33.3
UW	UV/K ₂ S ₂ O ₈	5.09	0.73	48.8	54.2
SW	UV/K ₂ S ₂ O ₈	21.42	0.89	48.8	98.3

*TOC: Carbono Orgánico Total. ^aBDL: Inferior al límite de detección.

Los valores de TOC obtenidos muestran que no se produce mineralización para los sistemas basados en las sales de hierro, mientras que para los sistemas basados en radiación UV se reduce el TOC en las muestras en las que la matriz acuosa es el agua superficial. Esta reducción en los valores del TOC determinado podría atribuirse al efecto fotosensibilizador de la materia orgánica presente, lo que favorecería la degradación tanto del DTZ como de sus subproductos de degradación. En cuanto a los sistemas UV/K₂S₂O₈, los valores de TOC obtenidos muestran que se alcanza la mineralización del contaminante, con valores del TOC finales de 0.73 y 0.89 para la matriz UW y SW, respectivamente.

En cuanto a la toxicidad del sistema UV/K₂S₂O₈, los valores determinados para t_0 son elevados 48.8% tanto para UW como para SW, mientras que en los otros procedimientos considerados el porcentaje de inhibición de la bacteria *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177) es menor que el BLD, revelando que el sistema K₂S₂O₈ por sí solo aporta toxicidad al sistema. Además, al final del tratamiento la toxicidad del sistema se incrementa notablemente para la matriz SW a pesar de la disminución del TOC, indicando que tanto el K₂S₂O₈ como las sustancias presentes en SW transformadas en subproductos más tóxicos que los de partida contribuyen al incremento de la toxicidad, resultados análogos a los obtenidos por otros autores [38, 39]. Por otra parte, para el sistema UV empleando como matriz SW se obtiene el valor más bajo de inhibición bacteriana, lo que podría atribuirse al efecto fotosensibilizador que ejerce la materia orgánica disuelta, que contribuye a que los subproductos de degradación del DTZ se transforme en otros menos tóxicos que los formados en los otros sistemas UV considerados. En los sistemas basados en sales de hierro, la toxicidad resultante al final del tratamiento para Fenton y Fenton-like es muy elevada (> 97.0%), indicando que los subproductos formados por estos sistemas son más tóxicos que los de los otros PAOs estudiados. Finalmente, destacar que para los sistemas basados en sales de Fe (VI) se obtienen subproductos de degradación que dan lugar a valores de inhibición bacteriana más bajos.

4. CONCLUSIONES

En el reactivo Fenton el porcentaje de DTZ eliminado es independiente de la concentración inicial de Fe (II), siendo la concentración inicial de peróxido hidrógeno la variable que más influye en el proceso de eliminación. Por el contrario, en el sistema Fenton-*like* influyen tanto la concentración inicial de Fe (III) como la concentración inicial de H₂O₂. Además, para una misma concentración inicial de DTZ, y una concentración de H₂O₂, Fe (II) y Fe (III) de 5 mg L⁻¹, el porcentaje degradado de DTZ es más elevado por el sistema Fenton-*like* que por el sistema Fenton. El análisis estadístico de los resultados obtenidos muestra que las variables determinantes en el proceso de degradación del DTZ son la concentración inicial de H₂O₂ y Fe (III).

Los sistemas basados en sales de ferrato muestran una elevada dependencia del pH de la disolución, obteniéndose la constante de velocidad más elevada, $1.74 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cuando en el medio predomina la especie ferrato de dihidrógeno.

El sistema UV/H₂O₂ muestra una fuerte dependencia del pH y de la concentración inicial de H₂O₂, mostrando un efecto sinérgico favorable a concentraciones inferiores a 10.0 mM de H₂O₂. Además, el sistema UV/K₂S₂O₈ muestra una mayor eficiencia que el sistema UV/H₂O₂, alcanzándose con el primero de ellos una mayor constante de velocidad, siendo un 24.0 % superior para pH=6.5 y [DTZ]₀=25 mg L⁻¹.

Al estudiar la influencia que ejerce la matriz en los distintos PAOs considerados, se observa que en los sistemas basados en sales de hierro disminuye notablemente el porcentaje de DTZ degradado, mientras que en los sistemas en los que se emplea radiación UV se incrementa notablemente el porcentaje degradado de DTZ, así como la velocidad de reacción, ya que la presencia de materia orgánica disuelta favorece el proceso de eliminación del DTZ.

Los valores de TOC obtenidos indican que únicamente para el sistema UV/K₂S₂O₈ se alcance un grado de mineralización elevado. Además, los valores de inhibición bacteriana muestran que en todos los casos se incrementa la toxicidad con respecto al sistema de

partida, y que el grado en el que se produce este incremento es función del PAOs considerado.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Barbusinski, K. and K. Filipek, *Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater*. Polish Journal of Environmental Studies, 2001. **10**(4): p. 207-212.
2. Chu, W. and C.K. Law, *Treatment of trichlorophenol by catalytic oxidation process*. Water Research, 2003. **37**(10): p. 2339-2346.
3. Gallard, H. and J. De Laat, *Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenylureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III)*. Chemosphere, 2001. **42**(4): p. 405-413.
4. Kang, S.F., C.H. Liao, and M.C. Chen, *Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process*. Chemosphere, 2002. **46**(6): p. 923-928.
5. Neyens, E. and J. Baeyens, *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, 2003. **98**(1-3): p. 33-50.
6. Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006. **36**(1): p. 1-84.
7. Wu, Y., et al., *Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **179**(1-3): p. 533-539.

8. Bautista, P., et al., *An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008. **83**(10): p. 1323-1338.
9. Jiang, J.Q. and B. Lloyd, *Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment*. Water Research, 2002. **36**(6): p. 1397-1408.
10. Sharma, V.K., *Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant*. Advances in Environmental Research, 2002. **6**(2): p. 143-156.
11. Lee, Y., et al., *Chemistry of ferrate (Fe(VI)) in aqueous solution and its applications as a green chemical*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2004. **10**(1): p. 161-171.
12. Ocampo-Pérez, R., et al., *Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous phase by advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation*. Chemical Engineering Journal, 2010. **165**(2): p. 581-588.
13. Beltrán, F.J., G. Ovejero, and B. Acedo, *Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide*. Water Research, 1993. **27**(6): p. 1013-1021.
14. Froehner, K., T. Backhaus, and L.H. Grimme, *Bioassays with Vibrio fischeri for the assessment of delayed toxicity*. Chemosphere, 2000. **40**(8): p. 821-828.
15. Real, F.J., et al., *Kinetics of the chemical oxidation of the pharmaceuticals primidone, ketoprofen, and diatrizoate in ultrapure and natural waters*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(7): p. 3380-3388.
16. Venkatachalapathy, R., G.P. Davila, and J. Prakash, *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide in alkaline solutions*. Electrochemistry Communications, 1999. **1**(12): p. 614-617.

17. Kurniawan, T.A., W.h. Lo, and G.Y.S. Chan, *Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate*. Chemical Engineering Journal, 2006. **125**(1): p. 35-57.
18. De Laat, J. and H. Gallard, *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling*. Environmental Science and Technology, 1999. **33**(16): p. 2726-2732.
19. Jiang, C., et al., *A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **174**(1-3): p. 813-817.
20. Pignatello, J.J., D. Liu, and P. Huston, *Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction*. Environmental Science and Technology, 1999. **33**(11): p. 1832-1839.
21. Walling, C. and A. Goosen, *Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates*. Journal of the American Chemical Society, 1973. **95**(9): p. 2987-2991.
22. Wagner, W.F., J.R. Gump, and E.N. Hart, *Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate(VI) solutions*. Analytical Chemistry, 1952. **24**(9): p. 1497-1498.
23. Buxton, G.V., et al., *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($HO^{\bullet}/O^{\bullet-}$) in Aqueous Solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 2593-2600.
24. Chan, T.W., N.J.D. Graham, and W. Chu, *Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **181**(1-3): p. 508-513.
25. Devi, L.G., K.S.A. Raju, and S.G. Kumar, *Photodegradation of methyl red by advanced and homogeneous photo-Fenton's processes: A comparative study and kinetic approach*. Journal of Environmental Monitoring, 2009. **11**(7): p. 1397-1404.

26. Janošević, A., et al., *Simultaneous oxidation of aniline and tannic acid with peroxydisulfate: Self-assembly of oxidation products from nanorods to microspheres*. Synthetic Metals, 2012. **162**(9-10): p. 843-856.
27. Karunakaran, C., et al., *Enhanced phenol-photodegradation by particulate semiconductor mixtures: Interparticle electron-jump*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **176**(1-3): p. 799-806.
28. Khataee, A.R. and O. Mirzajani, *UV/p peroxydisulfate oxidation of C. I. Basic Blue 3: Modeling of key factors by artificial neural network*. Desalination, 2010. **251**(1-3): p. 64-69.
29. Criquet, J. and N.K.V. Leitner, *Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis*. Chemosphere, 2009. **77**(2): p. 194-200.
30. Diaz Kirmsler, E.M., et al., *Degradation of the herbicides clomazone, paraquat, and glyphosate by thermally activated peroxydisulfate*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010. **58**(24): p. 12858-12862.
31. Mora, V.C., et al., *Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: A clean method for the degradation of pollutants*. Chemosphere, 2009. **75**(10): p. 1405-1409.
32. Mora, V.C., et al., *Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70°C*. Chemosphere, 2011. **84**(9): p. 1270-1275.
33. Rasoulifard, M.H., S.M.M.D. Mohammadi, and A. Heidari, *Investigation of the oxidative decolorization of acid Red 14 by peroxydisulfate with thermally activated and Ag(I) catalysis*. Desalination and Water Treatment, 2011. **28**(1-3): p. 115-119.
34. Sprehe, M., S.U. Geißen, and A. Vogelpohl, *Photochemical oxidation of iodized X-ray contrast media (XRC) in hospital wastewater*, 2001. p. 317-323.
35. Poblete, R., et al., *Photocatalytic degradation of humic acids and landfill leachate using a solid industrial by-product containing TiO₂ and Fe*, 2011, Elsevier: Kidlington, ROYAUME-UNI. p. 8.

36. Gómez-Pacheco, C.V., et al., *Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation*. Chemical Engineering Journal, 2012. **187**(0): p. 89-95.
37. Golimowski, J. and K. Golimowska, *UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples*. Analytica Chimica Acta, 1996. **325**(3): p. 111-133.
38. Boni, M.R. and S. Scaffoni, *Chemical oxidation by sodium persulphate for the treatment of contaminated groundwater. laboratory tests*. Chemical Engineering Transactions, 2012. **28**: p. 157-162.
39. Silva, A., et al., *Ecotoxicity tests using the green algae Chlorella vulgaris-A useful tool in hazardous effluents management*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **167**(1-3): p. 179-185.

CAPÍTULO III

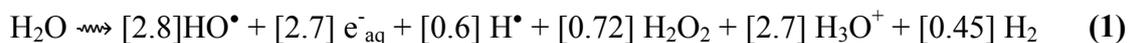
DEGRADACIÓN DEL MEDIO DE CONTRASTE

DIATRIZOATO INDUCIDA POR RADIACIÓN

GAMMA EN DISOLUCIÓN ACUOSA

1. INTRODUCCIÓN

La revisión bibliográfica realizada indicó que el medio de contraste diatrizoato sódico (DTZ) presenta un elevado grado de resistencia a tratamientos biológicos y oxidantes [1-6]. En estos casos, cobra especial interés el estudio y desarrollo de nuevas alternativas tecnológicas que aporten otro tipo de agentes capaces de degradar este tipo de contaminantes, encontrándose entre estas tecnologías, los procesos avanzados de oxidación reducción. Pertenecientes a este grupo se encuentran tecnologías como la sonolisis, la cavitación electrohidráulica y la radiación gamma, todos ellos caracterizados por la producción simultánea de agentes oxidantes (HO^\bullet) y agentes reductores (H^\bullet y/o e^-_{aq}). El uso de estos procesos es cada vez más común, en particular en las aguas destinadas a su reutilización [7]. De estos procesos, se ha seleccionado las radiaciones ionizantes como tratamiento con potencial para degradar el medio de contraste diatrizoato por las especies radicalarias altamente reactivas que la radiación gamma genera en su interacción con las moléculas de agua. La rotura de la molécula de agua da lugar a la formación de especies tanto oxidantes (HO^\bullet) como reductoras (H^\bullet , e^-_{aq}) con forme a la siguiente reacción (Reacción 1):



Donde los valores entre corchetes nos indican el número de moléculas que se han formado cuando se absorbe una energía de 100 eV, es decir, el rendimiento radioquímico medio del proceso, *G-value*, para un rango de pH de 6.0-8.5, y estando el medio libre de aire [8]. El grado en el que se forma cada una de ellas depende de factores tales como: pH de la solución, temperatura, energía impartida por unidad de recorrido en el medio acuoso por la radiación incidente, de la dosis absorbida, de la tasa de dosis y de la presencia de gases disueltos. De ese modo, se pueden obtener medios en los que predominen las especies oxidantes, HO^\bullet , H_2O_2 y O_2 , o las reductoras, H^\bullet y e^-_{aq} , dependiendo del soluto a degradar. A modo de ejemplo, en la Tabla 1 se muestran las especies químicas y radicalarias formadas en la radiolisis del agua pura, con sus correspondientes energías de activación y constantes de velocidad [9, 10].

El objetivo de este Capítulo es estudiar la eficacia de la radiación gamma en la eliminación del medio de contraste DTZ, en disolución acuosa, determinando el papel de las distintas especies oxidantes y reductoras en su degradación. Se examinó la influencia que tendría en este proceso, las características de diferentes matrices acuosas: agua ultrapura, agua superficial, agua subterránea y agua residual. Para ello, se estudiaron: i) La obtención de la cinética de degradación del diatrizoato mediante radiación gamma; ii) El estudio de la influencia que tiene en el proceso radiolítico diferentes variables operacionales como son: la tasa de dosis, pH y adición de H₂O₂; iii) El mecanismo de degradación, analizando la influencia de la adición de sustancias promotoras y atrapadoras de radicales durante el proceso de irradiación, como son los iones cloruro, nitrato, carbonato, sulfato y nitrito; iv) La influencia de la matriz química de distintos tipos de agua (subterránea, superficial y residuales urbanas); v) Identificar los subproductos formados en función de la dosis absorbida; vi) Valorar la toxicidad del compuesto diatrizoato y de sus subproductos; y vii) Determinar el grado de mineralización del diatrizoato.

2. EXPERIMENTAL

2.1- Materiales

Todos los reactivos químicos utilizados (Diatrizoato sódico, ácido fosfórico, cloruro sódico, nitrato sódico, nitrito sódico, carbonato sódico, peróxido de hidrógeno) fueron reactivos de grado analítico de alta pureza suministrados por Sigma-Aldrich. El agua ultrapura para las disoluciones se obtuvo con un equipo Milli-Q[®] (Millipore).

2.2- Fuente de irradiación

Los experimentos de irradiación fueron realizados con el irradiador gamma modelo 30J MARK-I (Shepherd & Associates) perteneciente a la Unidad de Radiología Experimental del Centro de Investigaciones Biomédicas de la Universidad de Granada (España). El equipo incluye cuatro fuentes radiactivas de ¹³⁷Cs con una actividad total conjunta de $3.70 \cdot 10^{13}$ Bq (1.000 Ci). La cámara de irradiación tiene un volumen útil de

8.25 L y está equipada con un sistema de rotación que garantiza la aplicación de una dosis uniforme en todo el volumen de irradiación. El equipo tiene tres posiciones de irradiación para diferentes tasas de dosis: posición 1, $3.83 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$; posición 2, $1.66 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$; y posición 3: $1.06 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$.

Las muestras de diatrizoato fueron irradiadas en viales de 2 ml sellados con tapones de rosca para impedir la entrada de aire a temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Previamente a su irradiación, se burbujeó nitrógeno a las muestras, para evitar la presencia de oxígeno disuelto en el medio.

2.3- Recogida y caracterización de las aguas procedentes de estaciones de tratamiento

Para el análisis de la influencia de las aguas reales durante la irradiación gamma, se recolectaron muestras de aguas naturales (subterráneas y superficiales) y aguas residuales, procedentes de la estación de tratamiento de agua potable y de aguas residuales, respectivamente. Estas muestras fueron suministradas por la empresa Aguas y Servicios de la Costa Tropical (Motril, Granada).

Los métodos de caracterización seguidos han sido expuestos en el Apartado 2.8 del Capítulo II de esta Tesis Doctoral.

2.4- Métodos de análisis

2.4.1- Determinación de diatrizoato en solución acuosa

La concentración de diatrizoato en disolución fue determinada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase inversa, usando un equipo marca Thermo– Fisher equipado con un detector visible-ultravioleta y un automuestreador con capacidad para 120 viales. La columna cromatográfica fue una Nova-Pak® C18 (tamaño de partícula $4 \mu\text{m}$; $3.9 \times 150 \text{ mm}$). La fase móvil utilizada está formada por 80% de una disolución de ácido fosfórico al 1% y un 20% de agua ácida, en modo isocrático, con un flujo de 2.0

mL·min⁻¹; la longitud de onda del detector se fijó en 254 nm; el volumen de inyección fueron 100 µL.

2.4.2- Determinación del carbono orgánico total

El carbono orgánico total (TOC) presente en la disolución se determinó mediante un equipo Shimadzu V-CSH con automuestreador ASI-V. El TOC fue calculado mediante la sustracción del valor del carbono inorgánico (IC) del valor del carbono total (TC).

Las muestras de agua (5 ml) se inyectan en la cámara de reacción del equipo, a 680°C, rellena con un catalizador oxidante. El agua se vaporiza y el carbono, orgánico e inorgánico, se oxida a CO₂. Este CO₂ se transporta, en corriente de aire, y se mide en un analizador de infrarrojos no dispersivo. El IC se determina inyectando la muestra en una cámara de reacción distinta, que contiene ácido fosfórico. Bajo condiciones ácidas, todo el IC se transforma en CO₂, que se cuantifica en el detector de infrarrojos. En estas condiciones, el carbono orgánico no se oxida, por lo que sólo se determina el IC. El TOC se obtiene por diferencia entre el valor obtenido de TC y el IC.

2.4.3- Determinación de la toxicidad de los subproductos de degradación

La toxicidad de los productos resultantes de la degradación del DTZ se determinó con un biotest normalizado (DIN/EN/ISO 11348-2) determinado por la inhibición de la intensidad luminosa de la bacteria *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177) [11] tras 15 minutos de exposición con la muestra. El descenso en la bioluminiscencia fue medido con un equipo LUMISTOX 300 [11]. Los resultados fueron expresados en porcentaje de inhibición (% I) el cual se determinó comparando la respuesta dada por una disolución salina de control con la correspondiente muestra a evaluar.

2.4.4- Determinación del rendimiento radioquímico (G-value y G₀)

El valor G se define como el número de moléculas de un producto formado o el cambio de un reactivo, por cada 100 eV de energía absorbida. Se calcula usando la Ecuación 2 [12].

$$G = \frac{[C_0 - C] \cdot N_A}{D \cdot 6.24 \cdot 10^{16}} \quad (2)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de diatrizoato ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), C es la concentración de diatrizoato a la dosis D ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), D es la dosis absorbida (Gy), N_A es el número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas $\cdot \text{mol}^{-1}$) y $6.24 \cdot 10^{16}$ es el factor de conversión de Grey a $100 \text{ eV} \cdot \text{L}^{-1}$.

El rendimiento radioquímico depende del pH del medio, de la concentración de la especie a degradar y de la tasa de dosis. Por ello, considerando que, durante el proceso de irradiación, el pH del medio y la tasa de dosis permanecen constantes, la variación del rendimiento radioquímico será función de la dosis absorbida y, por tanto, de la concentración de DTZ presente en el medio. Por ello, al representar G vs D , se observa que los datos se ajustan a una ecuación del tipo:

$$G = (G_0 - A) \cdot e^{-k \cdot D} + A \quad (3)$$

Donde G , es el rendimiento radioquímico para la dosis D , A y k son constante de ajuste, y G_0 representa el rendimiento radioquímico inicial a la dosis 0 Gy. Por ello, será este parámetro el que utilizaremos para comparar el rendimiento radioquímico en función de las distintas variables operacionales. Finalmente, si consideramos que $1 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ son $0.10364 \text{ moléculas} \cdot (100 \text{ eV})^{-1}$, se puede expresar el valor de G_0 en $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$.

2.4.5- Identificación de los subproductos de degradación del diatrizoato

La separación de los subproductos de degradación del DTZ en las aguas, se realizó con un equipo HPLC marca Agilent serie 1200 (Agilent Technologies, CA, USA), equipado con una columna analítica C18 ($3.9 \times 150 \text{ mm}$, $4 \mu\text{m}$) de Waters. Las fases móviles utilizadas A y B, fueron acetato amónico 5 mM a pH 4.3 y acetonitrilo, respectivamente. La elución del gradiente de la fase móvil fue programado de la siguiente forma: 6% B durante 10 minutos, de 6% a 30% en 10 minutos y conservar durante 3 minutos, y de 30% a 6% en 1 minuto. El caudal utilizado se fijó en 0.20 mL

min^{-1} a lo largo del gradiente. La temperatura de la columna se mantuvo a 25°C y el volumen de inyección fue $10 \mu\text{L}$.

El sistema de HPLC está acoplado a un micrOTOF (Bruker Daltonics, Bremen, Alemania), un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo acelerado (oaTOF-MS), equipado con sistema de ionización por electrospray (ESI). Los parámetros para el análisis se establecieron usando el modo ion positivo, adquiriendo espectros en un rango de masas (m/z) de 50 a 1000. Los parámetros óptimos del sistema ESI-MS fueron: voltaje 4.5 kV , temperatura de gasificación de 190°C , flujo de gas 7.0 l min^{-1} y presión de gas de nebulización 21.70 psi .

2.4.6- Determinación de la constante de dosis

La constante de dosis, k_1 (Gy^{-1}), se determinó considerando que la cinética de degradación del diatrizoato se ajusta a una cinética de pseudo primer orden:

$$[\text{DTZ}] = [\text{DTZ}]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot D} \quad (4)$$

Donde $[\text{DTZ}]$ es la concentración residual de diatrizoato para la dosis D ; D es la dosis absorbida (Gy); $[\text{DTZ}]_0$ es la concentración inicial de diatrizoato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); k_1 es la constante de dosis (Gy^{-1}), con lo que si se representa $\text{Ln} [\text{DTZ}]$ vs D , la pendiente de la recta será igual a la constante de dosis. Una vez obtenida ésta, se calcularon las dosis necesarias para degradar el 50%, $D_{0.50}$, y el 90%, $D_{0.90}$, de la concentración inicial de diatrizoato (Ecuaciones 5 y 6):

$$D_{0.50} = \frac{\text{Ln}(2)}{k_1} \quad (5)$$

$$D_{0.90} = \frac{\text{Ln}(10)}{k_1} \quad (6)$$

2.4.7- Constante de velocidad de reacción del diatrizoato con el radical hidrógeno

Al objeto de justificar los resultados obtenidos, se determinó la constante de reacción del radical hidrógeno con el diatrizoato ya que de ella no hay datos referenciados en bibliografía. Para ello, se seleccionó, como compuesto de referencia, la 3-Aminopiridina (3-AmPy) que reacciona frente a los radicales hidrógeno con una constante de reacción de $2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [13, 14], además de ser fácilmente medible por HPLC. Estos experimentos de radiolisis fueron realizados a pH 6.5, variando la relación entre las concentraciones del diatrizoato y la 3-Aminopiridina. Para garantizar que la única especie radicalaria que actuase frente al diatrizoato fuera H^\bullet , se adicionaron al medio aniones carbonato y sulfato en una concentración de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, por su capacidad de actuar como atrapadores de radicales hidroxilo y de electrón acuoso, con unas constantes de reacción de $3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente (Tabla 3). Los experimentos se realizaron a dosis de 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1.000 Gy.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- Degradación de diatrizoato inducida por radiación gamma

Durante el proceso radiolítico se generan especies muy reactivas, HO^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^- y HO_2^\bullet (Reacciones Tabla 1), responsables de la degradación de los contaminantes presentes [12].

Las condiciones de todos los experimentos que se realizaron se resumen en la Tabla 2. Estos resultados se irán discutiendo a lo largo de este Capítulo.

Tabla 1. Especies químicas y radicalarias formadas en la radiolisis del agua pura, con sus correspondientes energías de activación y constantes de velocidad [9, 10].

Nº	Reacción	k (k _{min} -k _{max})* (mol ⁻¹ ·l·s ⁻¹)	E _a (kJ·mol ⁻¹)
7	$e_{aq}^- + H_2O \rightarrow H^\bullet + OH^-$	1.90×10^1	-
8	$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$5.50 (5.00 - 7.00) \times 10^9$	20.5
9	$e_{aq}^- + H^\bullet \rightarrow H_2 + OH^-$	2.50×10^{10}	12.6
10	$e_{aq}^- + HO^\bullet \rightarrow HO^-$	3.00×10^{10}	12.6
11	$e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$	$1.90 (1.80 - 1.90) \times 10^{10}$	13.0
12	$e_{aq}^- + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO_2^- + HO^-$	1.30×10^{10}	18.8
13	$e_{aq}^- + H^+ \rightarrow H^\bullet$	$2.30 (2.20 - 2.40) \times 10^{10}$	12.2
14	$e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + HO^-$	$1.10 (0.95 - 1.20) \times 10^{10}$	15.1
15	$e_{aq}^- + HO_2^\bullet \rightarrow HO_2^-$	1.30×10^{10}	12.6
16	$e_{aq}^- + HO_2^- \rightarrow O^{\bullet -} + HO^-$	3.50×10^9	-
17	$e_{aq}^- + O^{\bullet -} + H_2O \rightarrow 2HO^-$	2.20×10^{10}	-
18	$H^\bullet + H_2O \rightarrow H_2 + HO^\bullet$	1.00×10^1	-
19	$H^\bullet + H^\bullet \rightarrow H_2$	$7.80 (7.75 - 12.00) \times 10^9$	12.6
20	$H^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O$	7.00×10^9	12.6
21	$H^\bullet + HO^- \rightarrow e_{aq}^-$	$1.90 (1.80 - 2.00) \times 10^7$	26.0
22	$H^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2^\bullet$	2.10×10^{10}	12.6
23	$H^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow + H_2O_2$	$1.00 (1.00 - 2.00) \times 10^{10}$	12.6
24	$H^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + H_2O$	9.00×10^7	13.6
25	$H^\bullet + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO_2^-$	2.00×10^{10}	12.6
26	$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$5.50 (5.20 - 6.20) \times 10^9$	8.0

*Entre paréntesis se muestran los valores máximos y mínimos encontrados en bibliografía, para cada una de las reacciones en las que se indican dichos valores.

Tabla 1 (continuación). Especies químicas y radicalarias formadas en la radiolisis del agua pura, con sus correspondientes energías de activación y constantes de velocidad [9, 10].

Nº	Reacción	k (k _{min} -k _{max})* (mol ⁻¹ ·l·s ⁻¹)	E _a (kJ·mol ⁻¹)
27	HO• + H ₂ O ₂ → HO ₂ • + H ₂ O	2.70 (2.00 – 3.80)×10 ⁷	14.0
28	HO• + H ₂ → H• + H ₂ O	4.20 (3.40 – 6.00)×10 ⁷	18.0
29	HO• + O ₂ ^{•-} → O ₂ + HO ⁻	8.00 (7.00 – 9.40)×10 ⁹	12.6
30	HO• + O ^{•-} → HO ₂ ⁻	2.00×10 ¹⁰	-
31	HO• + HO ₂ ⁻ → HO ₂ • + HO ⁻	7.50 (5.60 – 8.30)×10 ⁹	12.6
32	HO• + HO ₂ • → O ₂ + H ₂ O	6.00 (6.00 – 6.60)×10 ⁹	12.6
33	O ^{•-} + H ₂ O ₂ → O ₂ ^{•-} + H ₂ O	2.00×10 ⁸	-
34	HO ₂ • + O ₂ ^{•-} → O ₂ + HO ₂ ⁻	8.90×10 ⁷	8.8
35	HO ₂ • + HO ₂ • → O ₂ + H ₂ O ₂	2.00×10 ⁶	24.7
36	HO ₂ • + H ₂ O ₂ → O ₂ + H ₂ O + HO•	3.70	20.0
37	O ₂ ^{•-} + O ₂ ^{•-} → O ₂ + HO ₂ ⁻ + HO ⁻	0.30	12.6
38	O ₂ ^{•-} + H ₂ O ₂ → O ₂ + OH ⁻ + HO•	16	20.0
39	O ₂ ^{•-} + H ⁺ → O ₂ + OH ⁻ + HO•	4.5×10 ¹⁰	12.6

*Entre paréntesis se muestran los valores máximos y mínimos encontrados en bibliografía, para cada una de las reacciones en las que se indican dichos valores.

En la Figura 1A se muestran las cinéticas del proceso de degradación radiolítica del diatrizoato en función de la dosis adsorbida, para concentraciones iniciales de: 10, 25, 50, 75, 100 y 120 mg·L⁻¹, (Experimentos N° 1-6, Tabla 2), y una tasa de dosis de 1.66 Gy·min⁻¹.

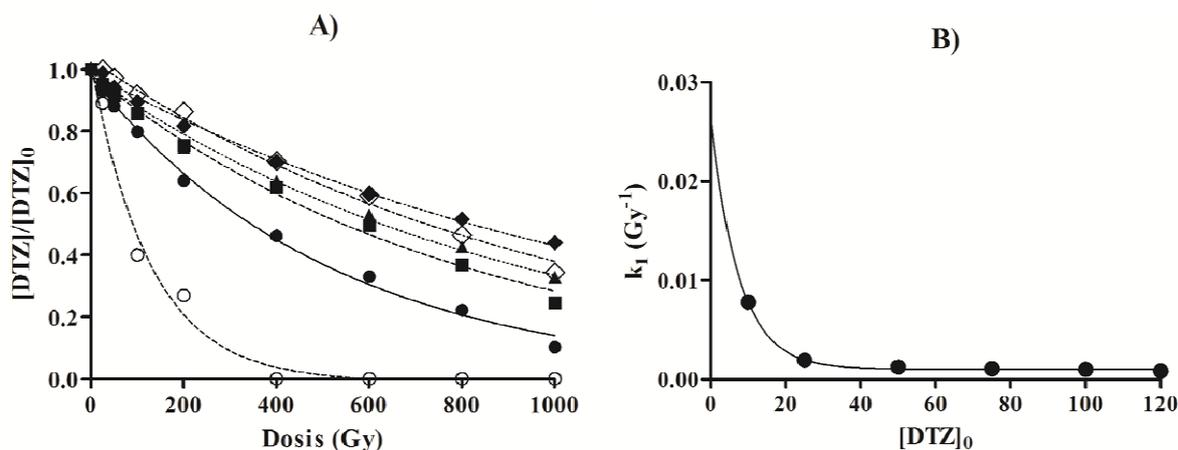


Figura 1. A) Influencia de la concentración inicial en la degradación radiolítica del Diatrizoato. $[DTZ]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (\circ); $[DTZ]_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (\bullet); $[DTZ]_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (\blacksquare); $[DTZ]_0 = 75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (\blacktriangle); $[DTZ]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (\diamond); $[DTZ]_0 = 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (\blacklozenge). B) Variación de la constante de dosis con la concentración inicial de DTZ. pH = 6.5. T=298 K. Tasa de dosis = $1.66 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$.

Como se observa, a medida que aumenta la dosis absorbida disminuye la concentración de diatrizoato, siendo este efecto más acusado cuanto menor es la concentración inicial. Además, la constante de dosis disminuye al aumentar la concentración inicial de diatrizoato. Estos resultados pueden explicarse considerando las reacciones de competición cinética que se establecen en el estado estacionario del proceso radiolítico, las cuales se pueden representar de forma general mediante las reacciones 40-42:

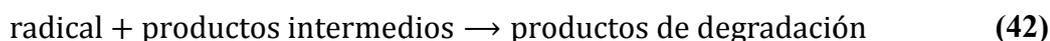
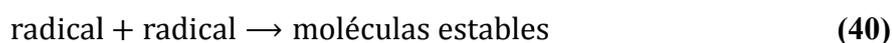


Tabla 2. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos en la degradación del diatrizoato mediante radiación gamma.

Nº. Exp.	[DTZ] ₀ (mg·L ⁻¹)	Tasa de Dosis (Gy·min ⁻¹)	Matriz	pH	[H ₂ O ₂] (μMol)	[Cl ⁻] (mg·L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mg·L ⁻¹)	[CO ₃ ²⁻] (mg·L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mg·L ⁻¹)	[NO ₂ ⁻] (mg·L ⁻¹)	k ₁ ·10 ⁻⁵ (Gy ⁻¹)	D _{0.50} (Gy)	D _{0.90} (Gy)	G ₀ ×10 ⁻² (μmol·J ⁻¹)
1	10	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	-	-	780 ± 193	89 ± 10	295 ± 33	10 ± 3
2	25	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	-	-	194 ± 14	357 ± 13	1185 ± 42	11.6 ± 0.4
3	50	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	-	-	124 ± 9	557±20	1851±66	16.8±0.9
4	75	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	-	-	108± 7	645±21	2142±70	23.1±0.9
5	100	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	-	-	100± 8	694±26	2306±87	27.1±0.3
6	120	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	-	-	83 ± 4	835 ± 22	2772 ± 74	23.0 ± 0.8
7	25	3.83	UW	6.5	-	-	-	-	-	-	252± 22	275± 11	913±38	13.8±0.9
8	25	1.06	UW	6.5	-	-	-	-	-	-	241± 20	287±11	954±38	14± 2
9	25	1.66	UW	2.0	-	-	-	-	-	-	250± 19	277±10	921±34	10± 2
10	25	1.66	UW	4.0	-	-	-	-	-	-	339± 51	205±15	680±48	26±2
11	25	1.66	UW	6.0	-	-	-	-	-	-	290± 46	239±18	794±59	18.2±0.7
12	25	1.66	UW	8.0	-	-	-	-	-	-	256± 34	271±17	901±58	12±2
13	25	1.66	UW	10.0	-	-	-	-	-	-	222± 27	313± 18	1039±60	13.3±0.8
14	25	1.66	UW	6.5	1	-	-	-	-	-	259± 18	268±9	890±31	16±2
15	25	1.66	UW	6.5	10	-	-	-	-	-	263± 16	264±8	877±27	12.1±0.8
16	25	1.66	UW	6.5	50	-	-	-	-	-	293± 44	236±17	785±55	14.0±0.3
17	25	1.66	UW	6.5	100	-	-	-	-	-	251± 27	276±14	917±47	13±1
18	25	1.66	UW	6.5	1000	-	-	-	-	-	185± 18	374±18	1243±58	10.4±0.6
19	25	1.66	UW	6.5	10000	-	-	-	-	-	94± 6	740± 22	2458±75	5.6±0.2
20	25	1.66	UW	6.5	-	1	-	-	-	-	235± 27	295±16	981±54	15.1±0.8
21	25	1.66	UW	6.5	-	10	-	-	-	-	227± 22	306±14	1017±47	12.9±0.3
22	25	1.66	UW	6.5	-	100	-	-	-	-	224 ± 23	310±16	1029±52	15±1
23	25	1.66	UW	6.5	-	500	-	-	-	-	262± 37	265±18	879±58	20 ±2
24	25	1.66	UW	6.5	-	1000	-	-	-	-	299± 27	232±10	771±34	15±1

Tabla 2 (Continuación). Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos en la degradación del diatrizoato mediante radiación gamma.

Nº. Exp.	[DTZ] ₀ (mg·L ⁻¹)	Tasa de Dosis (Gy·min ⁻¹)	Matriz	pH	[H ₂ O ₂] (μMol)	[Cl ⁻] (mg·L ⁻¹)	[NO ₃ ⁻] (mg·L ⁻¹)	[CO ₃ ²⁻] (mg·L ⁻¹)	[SO ₄ ²⁻] (mg·L ⁻¹)	[NO ₂ ⁻] (mg·L ⁻¹)	k ₁ ·10 ⁻⁵ (Gy ⁻¹)	D _{0.50} (Gy)	D _{0.90} (Gy)	G ₀ ×10 ⁻² (μmol·J ⁻¹)
25	25	1.66	UW	6.5	-	-	1	-	-	-	200± 22	347± 19	1154±62	23±4
26	25	1.66	UW	6.5	-	-	10	-	-	-	228± 27	304± 17	1011±58	20± 2
27	25	1.66	UW	6.5	-	-	100	-	-	-	168± 15	412±18	1370±60	8.6±0.1
28	25	1.66	UW	6.5	-	-	500	-	-	-	102± 11	681±34	2262±114	10.4±0.3
29	25	1.66	UW	6.5	-	-	1000	-	-	-	93± 8	747±32	2482±105	7.1±0.4
30	25	1.66	UW	7.0	-	-	-	1	-	-	248± 38	279±20	927±67	22±4
31	25	1.66	UW	8.0	-	-	-	10	-	-	207± 17	334±14	1111±45	12.8±0.8
32	25	1.66	UW	10.6	-	-	-	100	-	-	239± 16	291±10	965±32	7.6±0.3
33	25	1.66	UW	10.9	-	-	-	500	-	-	205± 46	338±35	1122±116	10.6±0.9
34	25	1.66	UW	11.3	-	-	-	1000	-	-	206± 18	336±14	1118±47	11±3
35	25	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	1	-	169± 17	411±20	1367±65	15±2
36	25	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	10	-	212± 17	327±13	1086±44	15±2
37	25	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	100	-	216± 26	321±19	1066± 61	13±1
38	25	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	500	-	217± 16	320± 11	1062±38	13.0±0.6
39	25	1.66	UW	6.5	-	-	-	-	1000	-	239 ± 15	290±9	963±31	13±1
40	25	1.66	UW	4.5	-	-	-	-	-	1	209± 19	332±15	1102±49	8.6±0.3
41	25	1.66	UW	4.5	-	-	-	-	-	10	172± 19	403±21	1337±71	10.7±0.8
42	25	1.66	UW	4.5	-	-	-	-	-	100	87± 7	801± 32	2662± 105	4.8±0.9
43	25	1.66	UW	4.5	-	-	-	-	-	500	37± 2	1853±51	6155±169	3.1±0.2
44	25	1.66	UW	4.5	-	-	-	-	-	1000	12± 1	5585±238	18554±789	2.5±0.4
45	25	1.66	SW	8.3	-	-	-	-	-	-	140± 14	497±24	1651±80	45±3
46	25	1.66	GW	7.5	-	-	-	-	-	-	172± 20	402±22	1336±75	37±4
47	25	1.66	WW	7.8	-	-	-	-	-	-	111± 13	626±36	2078±119	19±2

De acuerdo con la suposición de estado estacionario, la tasa de formación de radicales en la radiolisis del agua es igual a su tasa de extinción. Por tanto, sus concentraciones en el medio dependen de la dosis absorbida D y de la concentración de diatrizoato presente. Para una dosis fija, D , el incremento de la concentración inicial de diatrizoato conlleva un descenso de la concentración de radicales presentes en el estado estacionario. Así, la constante de degradación de primer orden es igual al producto de la concentración de radicales por la constante de velocidad absoluta de segundo orden correspondiente a la reacción entre los radicales y el diatrizoato (k_2). Por tanto, en la concentración inicial de diatrizoato conlleva un descenso en la constante de velocidad de pseudo-primer orden (k_1) determinada [12]. Al representar la variación de k_1 vs $[DTZ]_0$ (Figura 1B), los datos se ajustan a una ecuación del siguiente tipo (Ecuación 43):

$$k_1 = K + (k_{1_0} - K) \cdot e^{-k \cdot [DTZ]_0} \quad (43)$$

Donde $k_{1_0} = 0.0263 \pm 0.003 \text{ Gy}^{-1}$, $k = 0.13 \pm 0.01 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ y $K = (102 \pm 8) \cdot 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$, ecuación que permite establecer la dependencia de la constante de dosis con la concentración inicial. Además, el valor de K proporciona el valor de la constante de dosis cuando la concentración tiende a infinito.

También se ha determinado el efecto de la tasa de dosis en la degradación del diatrizoato, realizando cinéticas de degradación en las mismas condiciones experimentales pero a diferente tasa de dosis (Experimentos Núm. 2, 7 y 8, Tabla 2).

Las tasas de dosis empleadas fueron 1.06 , 1.66 y $3.83 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$. Los resultados experimentales muestran que para una concentración inicial de diatrizoato de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ la constante de dosis no se modifica sustancialmente al incrementarla tasa de dosis. Por ello, al objeto de facilitar el estudio y la influencia de las distintas variables operacionales, se seleccionó como tasa de dosis de trabajo la de $1.66 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ y como concentración de trabajo $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de diatrizoato.

3.2- Determinación de la constante de velocidad de reacción del diatrizoato con el radical hidrógeno

Para determinar la constante de reacción del diatrizoato con los radicales hidrógeno producidos en la radiolisis del agua, se consideró que las reacciones transcurren mediante una cinética de pseudo-primer orden, y por tanto, al representar $\text{Ln} \left(\frac{[\text{DTZ}]}{[\text{DTZ}]_0} \right)$ vs $\text{Ln} \left(\frac{[\text{3-AmPy}]}{[\text{3-AmPy}]_0} \right)$, se obtiene una gráfica cuya pendiente permite calcular la constante de reacción del radical hidrógeno con el diatrizoato mediante la Ecuación 44.

$$\frac{k_{\text{H}\cdot}(\text{3-AmPy})}{k_{\text{H}\cdot}(\text{DTZ})} = k_{\text{obs}} \quad (44)$$

Donde $k_{\text{H}\cdot}(\text{3-AmPy})$ es el valor de la constante de reacción de la 3-Aminopyridine con el radical hidrógeno, $2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, k_{obs} es valor medio de las pendientes de las gráficas $\text{Ln} \left(\frac{[\text{DTZ}]}{[\text{DTZ}]_0} \right)$ vs $\text{Ln} \left(\frac{[\text{3-AmPy}]}{[\text{3-AmPy}]_0} \right)$, para relaciones 1:1 y 1:2 del diatrizoato con la 3-Aminopyridine y $k_{\text{H}\cdot}(\text{DTZ})$ es la constante de reacción del diatrizoato con el radical hidrógeno.

El valor obtenido para $k_{\text{H}\cdot}(\text{DTZ})$ es de $(2.2 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hasta ahora, en bibliografía, sólo se había calculado la constante de reacción del diatrizoato con los radicales hidroxilo ($k_{\text{HO}\cdot}(\text{DTZ}) = (5.4 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [6] y el electrón acuoso ($k_{\text{e}_{\text{aq}}^-}(\text{DTZ}) = (2.13 \pm 0.03) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [15], ya que estas especies son las mayoritarias en la radiolisis del agua. Sin embargo, como se demuestra a lo largo de este Capítulo, el radical hidrógeno está directamente involucrado en la degradación del diatrizoato y por tanto, su contribución en la degradación de dicho compuesto no puede ser despreciada. Así, el diatrizoato presenta un valor de constante de reacción con el radical hidrógeno análogo al de otros compuestos con anillo bencénico sustituido, como son el iodobenceno, p-Bromophenol y ácido p-Nitrobenzoico con unos valores de $k_{\text{H}\cdot}$ iguales a $1.34 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $4.40 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $1.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente [10].

3.3- Efecto del pH inicial del medio

Se ha estudiado la influencia del pH en la degradación del diatrizoato, ya que el rendimiento radioquímico de las especies generadas en la radiolisis es función del pH del medio (Tabla 1) [9, 14]. Además, hay que considerar que la especie química del diatrizoato cambia con el pH de la disolución, de acuerdo con sus valores de pKa ($pK_1 = 0.92$, $pK_2 = 12.37$, $pK_3 = 13.48$). Cabe señalar que la especie principal de diatrizoato en el pH de la disolución (valores de pH de 2 a 12) es la monoprotonada uno.

Por ello, se irradiaron soluciones acuosas con $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de diatrizoato a pH 2, 4, 6, 8 y 10 (Experimentos Núm. 9-13, Tabla 2). El pH de la disolución se midió para cada dosis y no sufrió modificación alguna durante el proceso de irradiación. Las constantes de dosis calculadas muestran que ésta se incrementa al pasar de pH=2, $k_1 = (250 \pm 19) \cdot 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$, a pH=4, $k_1 = (339 \pm 51) \cdot 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$, y que a partir de este pH, disminuye hasta alcanzar un valor mínimo de $k_1 = (222 \pm 27) \cdot 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$ para pH=10. Para justificar estos resultados, se deben considerar los resultados previos obtenidos por Jeong J. *et al.* 2010 quienes establecen unas constantes de velocidad para la degradación del diatrizoato con el radical HO^\bullet de $(9.6 \pm 0.2) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y para el e_{aq}^- de $(2.13 \pm 0.03) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y una eficiencia de degradación del $40 \pm 7 \%$ para el radical HO^\bullet y del $69 \pm 3 \%$ para el e_{aq}^- [15].

A pH=2 se favorece la Reacción 13, lo que da lugar a que G-value de e_{aq}^- tienda a cero [14], incrementándose el rendimiento radioquímico de H^\bullet . Todo ello indica que, a pesar de la retirada del medio de los e_{aq}^- , la contribución de los radicales H^\bullet es fundamental en la degradación del diatrizoato ya que, como hemos visto en el apartado anterior, la constante de velocidad de éste con el diatrizoato es superior a la del radical hidroxilo.

A pH=4 se obtiene la constante de degradación más elevada porque a este pH, reaccionarían con el diatrizoato, las tres especies mayoritarias formadas en el proceso radiolítico, HO^\bullet , H^\bullet , y e_{aq}^- . A partir de este pH, la constante de dosis disminuye debido a

que el incremento en la concentración del anión hidroxilo favorece la reacción 21, provocando la retirada del medio de los radicales hidrógeno e incrementando la concentración de los e_{aq}^- , lo que no conlleva un incremento en la constante de dosis. Entonces, a pH elevados, el rendimiento de los radicales hidroxilo también cambia. Todo lo expuesto abala la hipótesis de que la presencia del radical hidrógeno es determinante en la degradación del diatrizoato. Además, tal y como establece Joseph *et al.* 2008, en el rango de pH 5 a pH 8, se incrementa en el medio la concentración de e_{aq}^- [14] a costa de la desaparición del medio de los radicales H^\bullet , obteniéndose una constante de degradación similar a la obtenida a pH=2, $k_1 = (256 \pm 34) \cdot 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$. Estos resultados muestran que a pesar de que el diatrizoato también reacciona frente a los radicales hidroxilos, son las especies reductoras las que más contribuyen en a su degradación, prevaleciendo la vía reductora sobre la oxidativa.

Finalmente, a partir de pH=8, se produce un descenso de la constante de dosis ya que, a partir de ese pH, se reduce la concentración en el medio de los radicales HO^\bullet y de los e_{aq}^- debido al incremento en la formación de peróxido de hidrógeno que reacciona con ellos mediante las reacciones 14 y 27. Además, se establece el equilibrio mostrado en la reacción 45, formándose la especie $O^{\bullet-}$, que es menos reactiva frente al diatrizoato [15].



La contribución de las especies e_{aq}^- , HO^\bullet y H^\bullet a la tasa de degradación total del diatrizoato, puede estimarse considerando las ecuaciones 46-48. La concentración de cada especie en función del pH del medio, puede calcularse mediante el modelo planteado por Joseph *et al.* [14] (Ecuaciones 49-51).

$$f_{HO^\bullet} = \frac{K_{HO^\bullet} [HO^\bullet]}{K_{HO^\bullet} [HO^\bullet] + K_{e_{aq}^-} [e_{aq}^-] + K_{H^\bullet} [H^\bullet]} \quad (46)$$

$$f_{e_{aq}^-} = \frac{K_{e_{aq}^-} [e_{aq}^-]}{K_{HO^\bullet} [HO^\bullet] + K_{e_{aq}^-} [e_{aq}^-] + K_{H^\bullet} [H^\bullet]} \quad (47)$$

$$f_{H^\bullet} = \frac{K_{H^\bullet}[H^\bullet]}{K_{HO^\bullet}[HO^\bullet] + K_{e_{aq}^-}[e_{aq}^-] + K_{H^\bullet}[H^\bullet]} \quad (48)$$

$$[e_{aq}^-] = \frac{C_R \cdot G_{e_{aq}^-} \cdot D_R}{K_{R13}[H^+]} \quad (49)$$

Donde C_R es la constante de conversión de unidades ($1.04 \times 10^{-7} ((\text{mol}/\text{dm}^3) \cdot \text{s}) \cdot (\text{G-value})^{-1} \cdot (\text{Gy}/\text{s})^{-1}$), $G_{e_{aq}^-}$ es el G-value para la producción de e_{aq}^- , D_R es las unidades de tasa de dosis de la radiación gamma en $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ($0.026833 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ en este trabajo), y K_{R13} representa la constante de reacción de la reacción 13 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

$$[HO^\bullet] = \frac{C_R \cdot G_{HO^\bullet} \cdot D_R}{K_{R10}[e_{aq}^-] + K_{R20}[H^\bullet] + K_{R45}[HO^-]} \quad (50)$$

Donde G_{HO^\bullet} es el G-value para la producción de HO^\bullet , K_{R10} representa la constante de reacción de la reacción 10 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), K_{R20} representa la constante de reacción de la reacción 20 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), K_{R45} representa la constante de reacción de la reacción 45 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

$$[H^\bullet] = \frac{C_R \cdot G_{H^\bullet} \cdot D_R}{K_{R20}[HO^\bullet] + K_{R21}[HO^-]} \quad (51)$$

Donde G_{H^\bullet} es el G-value para la producción de H^\bullet , K_{R21} representa la constante de reacción de la reacción 21 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), K_{R20} representa la constante de reacción de la reacción 20 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2, en la cual puede observarse que a pH ácido, el diatrizoato se degrada principalmente por oxidación; sin embargo, cuando el pH de la disolución se incrementa, la vía de degradación que predomina es la de reducción.

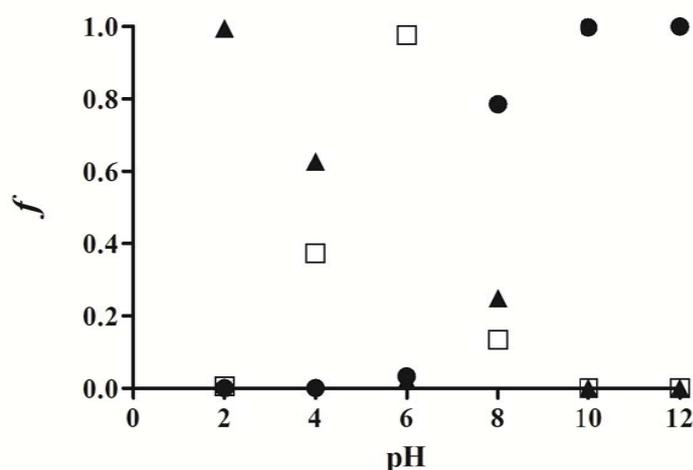


Figura 2. Influencia del pH de la disolución sobre la contribución del proceso de oxidación y reducción a la tasa total de degradación de diatrizoato. $f_{HO\cdot}$ (▲); $f_{e_{aq}^-}$ (●); $f_{H\cdot}$ (□). T=298 K. Tasa de dosis 1.66 Gy min^{-1} .

3.4- Efecto de la dosis de H_2O_2

Se ha determinado el efecto de la adición de H_2O_2 en la velocidad de degradación del diatrizoato, para una concentración inicial de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.5$, $1.66 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ y concentraciones crecientes de H_2O_2 de $1\text{-}10.000 \text{ }\mu\text{mol}$. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2, experimentos números 14-19. La adición de pequeñas cantidades de H_2O_2 , $1\text{-}50 \text{ }\mu\text{mol}$, favorece la reacción 14 de la Tabla 1, en la que el H_2O_2 retira del medio electrones acuosos con una velocidad de reacción de $1.10 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y, por tanto, se inhibe la reacción de recombinación radicalaria número 9 de la Tabla 1, no disminuyendo la concentración de radicales hidrógeno presentes en el medio y favoreciendo así, la degradación del diatrizoato por los radicales $H\cdot$.

Al aumentar la cantidad adicionada de peróxido de hidrógeno, se ve favorecida la reacción 27, Tabla 1, generándose el radical $HO_2\cdot$. Dicho radical es una especie que reacciona con los electrones acuosos y los radicales hidroxilo e hidrógeno, retirándolos del medio mediante las reacciones 15, 23 y 32 de la Tabla 1:

En estos procesos, se genera oxígeno molecular e iones HO_2^- los cuales reaccionarán a su vez, con los electrones acuosos y radicales hidroxilo e hidrógeno, mediante las reacciones número 11, 12, 16, 17, 22, 25, 29, 30 y 31 [10]. Como puede observarse, a

partir de la formación de los radicales HO_2^\bullet en el medio (Reacción 27, Tabla 1), se desencadena un proceso automantenido, generándose distintas especies que contribuyen a la retirada del medio de HO^\bullet , H^\bullet , y e_{aq}^- , lo que explica el descenso observado en la constante de degradación del diatrizoato, pasando ésta a ser de $(94 \pm 6) \cdot 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$ cuando la concentración de H_2O_2 es de 10 mM.

3.5- Influencia de los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- y $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ en la degradación del diatrizoato

Las aguas naturales son matrices complejas en las que se encuentran presentes aniones tales como Cl^- , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, NO_3^- , NO_2^- etc. Todos ellos pueden interferir en la degradación radiolítica del diatrizoato, ya que pueden reaccionar con las especies radicalarias formadas en la radiolisis, con las constantes de velocidad que se muestran en la Tabla 3; de aquí la necesidad de estudiar su influencia en la degradación del diatrizoato.

Tabla 3. Constantes de velocidad de los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- y CO_3^{2-} con las especies radiolíticas H^\bullet , HO^\bullet y e_{aq}^- [10].

Atrapadores	$K_{\text{e}^-_{\text{aq}}} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	$K_{\text{H}^\bullet} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	$K_{\text{HO}^\bullet} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
CO_3^{2-}	3.5×10^5	----	3.9×10^8
Cl^-	----	----	4.3×10^9
SO_4^{2-}	1.0×10^6	----	----
NO_3^-	9.7×10^9	1.4×10^6	----
NO_2^-	3.5×10^9	7.1×10^8	1.0×10^{10}

En la Tabla 4, se muestran algunas de las reacciones que se pueden dar en el medio en presencia de estos aniones.

Tabla 4. Reacciones de los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- y CO_3^{2-} con las especies radiolíticas H^\bullet , HO^\bullet y e_{aq}^- .

Nº	Reacciones químicas	Constante de velocidad, k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Referencia
52	$\text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{ClOH}^\bullet$	4.3×10^9	[16]
53	$\text{ClOH}^\bullet \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet$	6.1×10^9	[16]
54	$\text{ClOH}^\bullet + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{HO}^\bullet$	1.0×10^{10}	[16]
55	$\text{ClOH}^\bullet + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	2.1×10^{10}	[16]
56	$\text{Cl}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+$	1.0×10^{10}	[16]
57	$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^\bullet$	2.1×10^{10}	[16]
58	$\text{Cl}_2^\bullet + \text{e}_{\text{aq}}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{10}	[16]
59	$\text{Cl}_2^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	8.0×10^9	[16]
60	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{N/A}$	1.0×10^6	[17]
61	$\text{H}^\bullet + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{HNO}_3$	$(4.4-6.0) \times 10^8$	[18]
62	$\text{HO}^\bullet + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^\bullet$	$(0.88-1.2) \times 10^8$	[19]
63	$\text{H}^\bullet + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}_3^\bullet$	$\leq 1.0 \times 10^7$	[20]
64	$\text{NO}_3^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HO}^\bullet$	3.0×10^2	[19]
65	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^{\bullet 2-}$	9.7×10^9	[10]
66	$\text{NO}_3^{\bullet 2-} + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}^-$	4.5×10^{10}	[13]
67	$\text{H}^\bullet + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	4.4×10^6	[21]
68	$\text{NO}_2^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{HNO}_2$	1.0×10^{10}	[22]
69	$\text{HO}^\bullet + \text{NO}_3^\bullet \rightarrow \text{HONO}_3$	1.0×10^{10}	[20]
70	$\text{H}^\bullet + \text{NO}_3^\bullet \rightarrow \text{HNO}_3$	1.0×10^{10}	[20]
71	$\text{HO}^\bullet + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^\bullet + \text{HO}^-$	6.0×10^9	[22]
72	$\text{H}^\bullet + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{HO}^-$	7.1×10^8	[21]
73	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^{\bullet 2-}$	3.5×10^9	[23]
74	$\text{HO}^\bullet + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet -} + \text{HO}^-$	3.9×10^8	[10]
75	$\text{HO}^\bullet + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet -} + \text{H}_2\text{O}$	8.5×10^6	[10]
76	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet 3-}$	3.9×10^5	[24]
77	$\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HCO}_3^{\bullet 2-}$	6.0×10^5	[10]
78	$\text{H}^\bullet + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet -} + \text{H}_2$	4.0×10^4	[10]

Por todo ello, se seleccionaron los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- y $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, que se adicionaron a soluciones con $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de diatrizoato, en concentraciones crecientes, 1, 10, 100, 500 y $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Las condiciones experimentales así como los resultados

obtenidos en cada uno de estos experimentos, se muestran en los experimentos 20-44 de la Tabla 2.

En la Figura 3, se representa la variación de la constante de degradación en función de la concentración adicionada de los aniones estudiados. Así, se observa que, para elevadas concentraciones del anión cloruro, se favorece el proceso de degradación, mientras que en presencia de aniones nitrato y nitrito, ésta disminuye notablemente, siendo más acusado el descenso en presencia de los aniones nitrito.

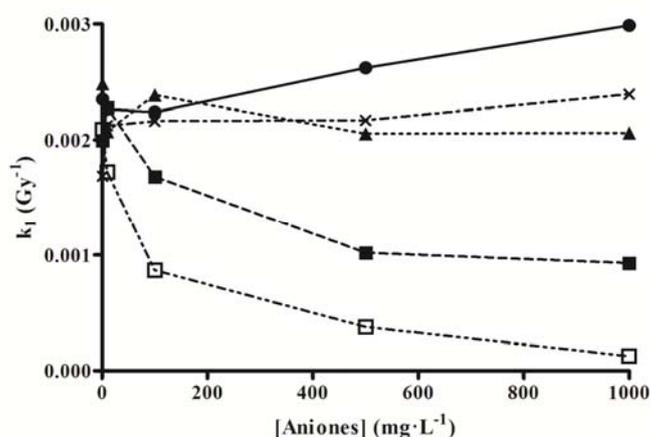


Figura 3. Variación de la constante de degradación, k_1 , con la concentración de aniones. $[\text{Cl}^-]$ (●); $[\text{NO}_3^-]$ (■); $[\text{CO}_3^{2-}]$ (▲); $[\text{SO}_4^{2-}]$ (×); $[\text{NO}_2^-]$ (□). $[\text{Aniones}] = 1, 10, 100, 500$ y $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. $T=298 \text{ K}$. Tasa de dosis = $1.66 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los resultados presentados en la Figura 3, muestran que altas concentraciones de ión Cl^- mejoran el proceso radiolítico, alcanzando la constante de dosis un valor de $(299\pm 27)\cdot 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$ (Experimento Núm. 24, Tabla 2) para $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El ion cloruro actúa como atrapador de radicales HO^\bullet tal y como se muestra en la reacción 52 (Tabla 4), formando el radical ClOH^\bullet que puede nuevamente formar el radical HO^\bullet , mediante la reacción 53 (Tabla 4), o bien reaccionar con el e_{aq}^- (Reacción 54, Tabla 4) [16]. La retirada del medio de HO^\bullet y e_{aq}^- dificulta las reacciones de recombinación radicalaria en la que está involucrado el radical H^\bullet , favoreciéndose, por tanto, la reacción de éste con el diatrizoato, de aquí que se incremente la constante de degradación.

En los experimentos Núm. 25-29, se ha estudiado la influencia de la adición de iones nitratos en la degradación del diatrizoato. Los aniones nitratos reaccionan con las especies generadas en la radiolisis del agua mediante las reacciones 61-70 mostradas en la Tabla 4, presentando una constante de velocidad de 9.7×10^9 y $4.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para su reacción con los electrones acuosos (Reacción 65, Tabla 4) y los radicales H^\bullet (Reacción 67, Tabla 4), respectivamente. En este caso, la constante de degradación se reduce a partir de los $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de anión nitrato, siendo este efecto más acusado a concentraciones de nitratos superiores a los $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ya que a mayores concentraciones, predomina la reacción de captación de radicales hidrógeno (Reacción 67, Tabla 4). A este hecho hay que añadir que de esta reacción, se genera el radical NO_2^\bullet , mucho más reactivo con el H^\bullet y que contribuye a su retirada del medio (Reacción 68, Tabla 4).

La adición de bajas concentraciones del anión nitrito ocasiona un descenso significativo en la constante de dosis (Experimentos Núm. 40-44) ya que el ión NO_2^- reacciona con los e_{aq}^- , HO^\bullet y H^\bullet con una constante de velocidad de 3.5×10^9 , 6.0×10^9 y $7.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [21-23], respectivamente, retirándolos del medio. Comparando estos resultados con los obtenidos para el ion nitrato (Figura 3), se observa que la disminución de la constante de degradación es mucha más acusada, a pesar de que la velocidad de reacción del e_{aq}^- con los aniones nitratos y los nitritos es del mismo orden, por lo que podemos atribuir esa diferencia a que, en el caso de los aniones nitritos, éstos retiran del medio radicales hidrógeno.

Finalmente, la adición de aniones sulfato al medio (Experimento Núm. 35-39) no modifica significativamente la constante de dosis, incluso a concentraciones de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, a pesar de que éste retira del medio electrones acuosos.

Todo lo anterior indica que el radical hidrógeno desempeña un papel decisivo en la degradación del diatrizoato y que éste, junto a los radicales hidroxilos, son los que actuarían preferentemente degradando el diatrizoato.

3.6- Efecto de la matriz de agua en el proceso de radiolisis

La mayoría de las publicaciones que abordan el tratamiento de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas mediante el uso de las radiaciones ionizantes, se centran en el tratamiento de dichos compuestos disueltos en agua Mili-Q. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que la presencia de determinados aniones influye de manera decisiva en el proceso de degradación radiolítica. Por ello, en este Capítulo, se ha estudiado la influencia de la matriz acuosa en la radiolisis del diatrizoato, empleando, como concentración de referencia, $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en tres tipos de aguas: i) Agua superficial (SW); ii) Agua subterránea (GW); y iii) Agua residual (WW). En la Tabla 5, se muestran las características más relevantes de las aguas empleadas en este estudio (pH, $[\text{HCO}_3^-]$ y DOM (Materia orgánica disuelta)).

Tabla 5. Características químicas de las matrices acuosas.

Tipo de agua	pH	$[\text{HCO}_3^-]$ ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$[\text{NO}_3^-]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	DOM* ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Agua Mili-Q (UW)	6.80	0.00	0.00	0.00	0.00
Agua superficial (SW)	8.30	6.40	53.20	11.70	14.90
Agua subterránea (GW)	7.45	8.80	129.10	44.20	29.70
Agua residual (WW)	7.77	7.20	41.00	4.40	88.90

*DOM: Materia orgánica disuelta

Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 2, experimentos Núm. 45-47. Las constantes de degradación son inferiores a las obtenidas en UW, así como el porcentaje degradado de diatrizoato, obteniéndose un 91.90% para UW, 72.60% para SW y 67.50% para WW, mientras que para GW es ligeramente superior al obtenido en UW con un 92.70%. La constante de dosis más baja se obtiene para las aguas residuales con un valor de $(111 \pm 13) \cdot 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$, lo que se debe a la concentración de materia orgánica presente en estas aguas, $88.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DOM, que compite con las moléculas de diatrizoato por los radicales generados durante el proceso radiolítico.

Para justificar los resultados obtenidos, se debe considerar que las especies generadas en la radiolisis reaccionarán, además de con el diatrizoato, con los otros solutos presentes en el medio. Para evaluar este efecto, se calcularon las velocidades de inhibición de las distintas aguas en función del pH, contenido de materia orgánica disuelto, bicarbonatos y nitratos mediante las ecuaciones 73-75 [25].

$$r_{\text{HO}\cdot} = k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + k_{\text{DOM}} \cdot [\text{DOM}] + k_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] \quad (73)$$

Donde $r_{\text{HO}\cdot}$ es la velocidad de inhibición de los radicales $\text{HO}\cdot$ en s^{-1} . $k_{\text{H}^+}=7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [10], $k_{\text{DOM}}=2.23 \times 10^8 \text{ M}_c^{-1} \text{ s}^{-1}$ [26] y $k_{\text{HCO}_3^-}=8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [10] son las constantes de reacción del radical hidroxilo con las especies consideradas. $[\text{H}^+]$, $[\text{DOM}]$ y $[\text{HCO}_3^-]$ son las concentraciones iniciales de las especies presentes en el agua. M_c es la molaridad de la materia orgánica natural, basada en los moles de carbono, asumiendo $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [27].

$$r_{\text{H}\cdot} = k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + k_{\text{DOM}} \cdot [\text{DOM}] + k_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] + k_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-] \quad (74)$$

Donde $r_{\text{H}\cdot}$ es la velocidad de inhibición de los radicales $\text{H}\cdot$ en s^{-1} . $k_{\text{H}^+}=7.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [10], $k_{\text{DOM}}=1.7 \times 10^7 \text{ M}_c^{-1} \text{ s}^{-1}$ [27], $k_{\text{HCO}_3^-}=4.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [10], $k_{\text{NO}_3^-}=4.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [21] son las constantes de reacción del radical hidrogeno con las especies consideradas. $[\text{H}^+]$, $[\text{DOM}]$, $[\text{HCO}_3^-]$ y $[\text{NO}_3^-]$ son las concentraciones iniciales de estas especies presentes en el agua.

$$r_{\text{e}_{\text{aq}}^-} = k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + k_{\text{DOM}} \cdot [\text{DOM}] + k_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] + k_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-] \quad (75)$$

Donde $r_{\text{e}_{\text{aq}}^-}$ es la velocidad de inhibición del electrón e_{aq}^- en s^{-1} . $k_{\text{H}^+}=2.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [10], $k_{\text{DOM}} = 1.0 \times 10^7 \text{ M}_c^{-1} \text{ s}^{-1}$ [27], $k_{\text{HCO}_3^-} = 6.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [10], y $k_{\text{NO}_3^-} = 9.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [10] son las constantes de reacción del electrón acuoso con las especies consideradas.

En la Tabla 6, se muestran los resultados obtenidos de la capacidad inhibidora de las aguas utilizadas. La velocidad de inhibición más baja se obtiene, como era de esperar, para el agua ultrapura, $r_{\text{Total}} = 5.99 \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, de aquí que para esta matriz, se obtenga la constante de degradación más elevada. Por el contrario, la capacidad inhibidora más elevada tiene lugar con el agua subterránea, con un valor de $r_{\text{Total}} = 7.62 \cdot 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, aunque para esta matriz acuosa se obtenga una constante de dosis de $k_1 = (172 \pm 20) \cdot 10^{-5} \text{ (Gy}^{-1}\text{)}$, más elevada que la de las aguas superficiales y residuales. Esto es debido a que los radicales hidrógeno tan sólo contribuyen con el 0.60% a la capacidad inhibidora total y el radical hidroxilo con un 11.03%, y por tanto, en este tipo de agua, actuarán preferentemente dichos radicales. Además, la capacidad inhibidora debida al electrón acuoso es del 91.17% del total, y puesto que la constante de degradación es la más elevada en las aguas naturales, indicaría que éste participa levemente en la degradación del diatrizoato, lo que confirma los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de los aniones.

Tabla 6. Capacidad inhibidora de las matrices acuosas consideradas.

Tipo de matriz acuosa	$r_{\text{HO}\cdot} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$r_{\text{H}\cdot} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$r_{\text{e}_{\text{aq}}^-} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$r_{\text{Total}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	% Inhibición		
					HO \cdot	H \cdot	e $_{\text{aq}}^-$
UW	$1.11 \cdot 10^3$	$1.24 \cdot 10^3$	$3.65 \cdot 10^3$	$5.99 \cdot 10^3$	18.52	20.63	60.85
SW	$3.31 \cdot 10^5$	$8.26 \cdot 10^5$	$1.85 \cdot 10^6$	$3.00 \cdot 10^6$	11.03	27.50	61.47
GW	$6.27 \cdot 10^5$	$4.59 \cdot 10^4$	$6.95 \cdot 10^6$	$7.62 \cdot 10^6$	8.23	0.60	91.17
WW	$1.71 \cdot 10^6$	$1.27 \cdot 10^5$	$7.67 \cdot 10^5$	$2.61 \cdot 10^6$	65.72	4.86	29.42

3.7- Determinación de subproductos de degradación

El diatrizoato, en el medio ambiente, no se mineraliza dando lugar a la formación de subproductos estables y potencialmente más perjudiciales que el propio compuesto inicial [2]. A este hecho hay que añadir que el número de estudios referidos a estos metabolitos es muy limitado [2, 28, 29]. Por ello, se estudiaron los posibles

subproductos generados en el proceso de radiolisis mediante HPLC-MS, analizando soluciones con $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de diatrizoato, irradiadas a diferentes dosis: 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 Gy. De esta manera se establecieron los subproductos mayoritarios en función de la dosis suministrada al sistema. La identificación de productos de degradación del diatrizoato por radiación gamma se realizó mediante análisis de cromatograma iónico total (TIC) y su correspondiente espectro de masas, el cual fue obtenido mediante electrospray iónico negativo. Las masas de los diferentes subproductos obtenidos se determinaron con los correspondientes picos (M-H)/z de los iones moleculares, referidos a un peso molecular (MW). En la Tabla 7, se muestran los subproductos identificados, incluyendo la masa exacta del ión pseudo-molecular detectado y las correspondientes fórmulas moleculares y estructuras de los subproductos. Además, en esta tabla se indican los subproductos que han sido detectados por otros investigadores.

Tabla 7. Subproductos identificados durante el proceso de radiolisis del diatrizoato.

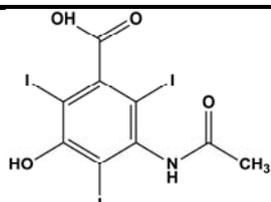
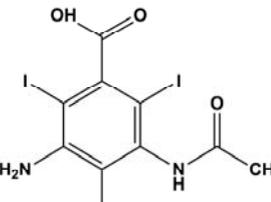
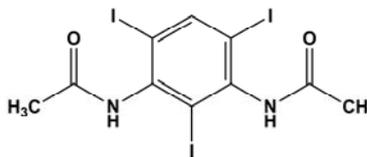
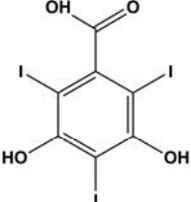
Fórmula molecular	Producto iónico (m/z)	Estructura	Subproductos detectados por otros autores
$\text{C}_9\text{H}_6\text{I}_3\text{NO}_4$	572.86		
$\text{C}_9\text{H}_7\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_3$	571.88		[2, 28]
$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{I}_3\text{N}_2\text{O}_2$	569.90		
$\text{C}_7\text{H}_3\text{I}_3\text{O}_4$	531.81		

Tabla 7 (continuación). Subproductos identificados durante el proceso de radiolisis del diatrizoato.

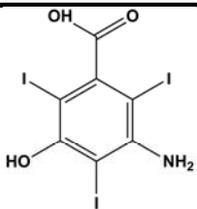
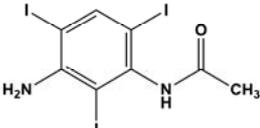
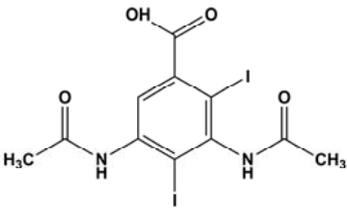
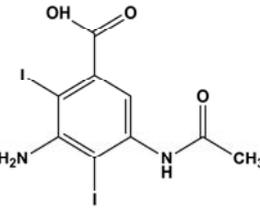
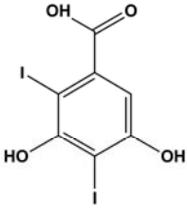
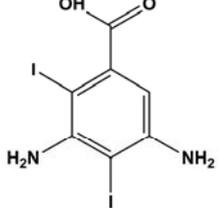
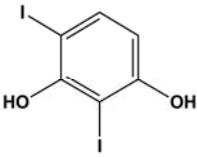
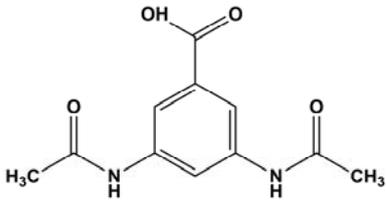
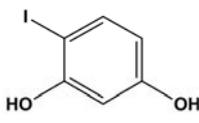
Fórmula molecular	Producto iónico (m/z)	Estructura	Subproductos detectados por otros autores
$C_7H_4I_3NO_3$	530.82		
$C_8H_7I_3N_2O$	527.87		
$C_{11}H_{10}I_2N_2O_4$	488.02		[30, 31]
$C_9H_8I_2N_2O_3$	445.98		
$C_7H_4I_2O_4$	405.92		
$C_7H_6I_2N_2O_2$	403.94		
$C_6H_4I_2O_2$	361.90		

Tabla 7 (continuación). Subproductos identificados durante el proceso de radiolisis del diatrizoato.

Fórmula molecular	Producto iónico (m/z)	Estructura	Subproductos detectados por otros autores
$C_{11}H_{12}N_2O_4$	236.22		
$C_6H_5I_1O_2$	236.00		

De todos los subproductos identificados, dos de ellos ya habían sido detectados previamente por otros autores; el subproducto $C_{11}H_{10}I_2N_2O_4$ de la Tabla 7 fue detectado en un estudio de degradación del diatrizoato mediante *Trames versicolor* [30] y el subproducto $C_9H_7I_3N_2O_3$ se obtuvo en diferentes estudios de biodegradación del medio de contraste [2, 28].

Jeong *et al.* 2010 encontraron cuatro subproductos de degradación diferentes, con pesos moleculares (MW) de 474, 476, 504 y 586 $g \cdot mol^{-1}$. El subproducto con MW 586 fue identificado como resultante de la pérdida de 28 unidades de masa, con respecto al compuesto original [15]. La reacción posible es la adición del radical HO^\bullet al carbono unido al grupo carboxílico, dando lugar a la descarboxilación y formando un compuesto fenólico con MW igual a 586.

A partir de los subproductos presentados en la Tabla 7, resulta complicado proponer un mecanismo detallado de las transformaciones que sufre el diatrizoato durante el proceso radiolítico, no obstante, se han establecido los subproductos mayoritarios en función de la dosis y, a partir de ellos, se han propuesto tres posibles vías de degradación que se presentan en la Figura 4.

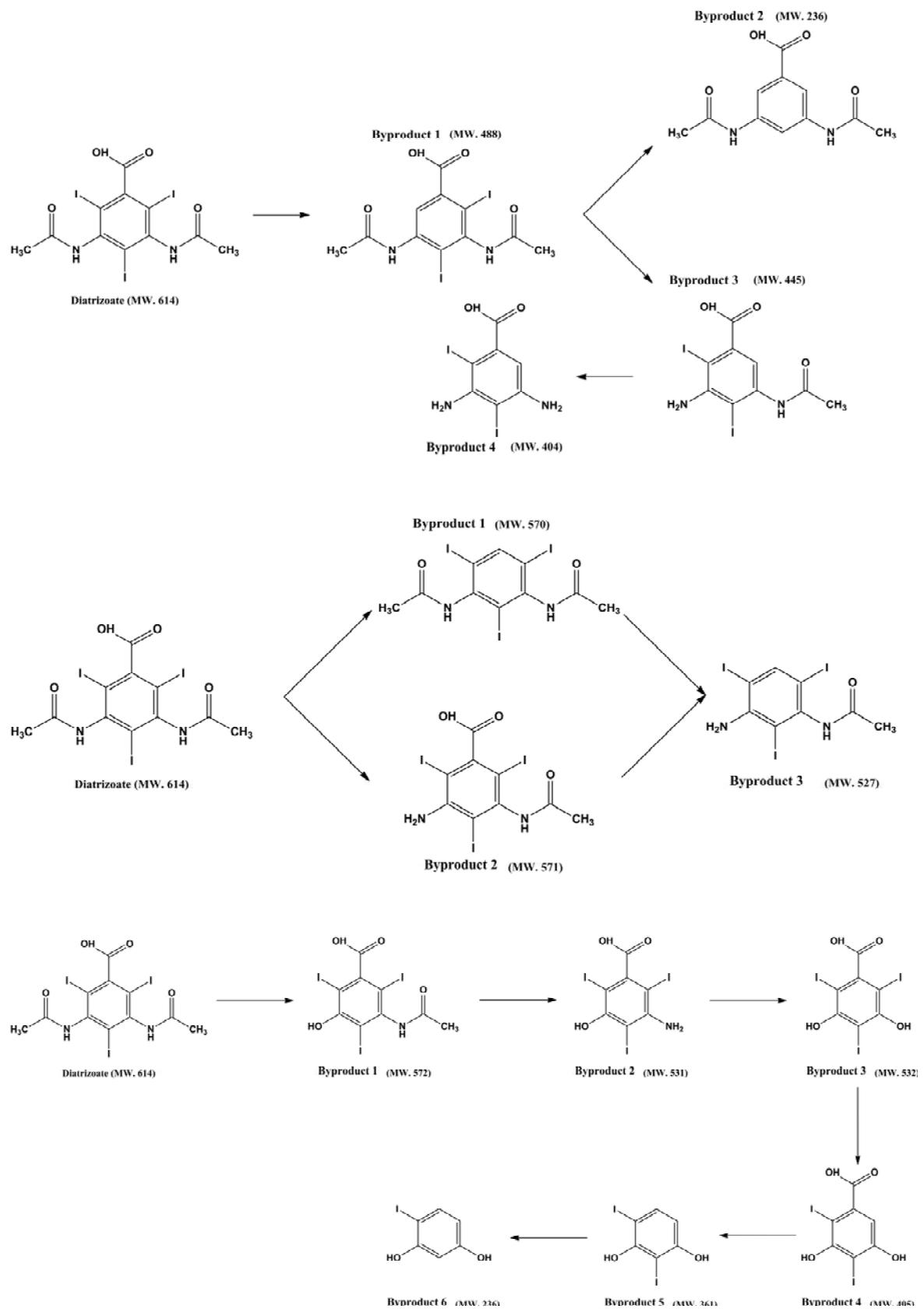


Figura 4. Mecanismo de degradación del diatrizoato mediante la aplicación de radiación gamma.

La intervención de los radicales hidroxilo y electrones acuosos fueron previamente descritos como responsables del mecanismo de degradación del diatrizoato [15], pero los resultados expuestos en el presente Capítulo, demuestran que el radical hidrógeno también está involucrado. Además, se sabe que los derivados halogenados del benceno pueden ser hidrogenados a benceno. En la mayoría de los casos, el proceso de hidrogenación debe ser inducido mediante el uso de catalizadores, como es el caso del paladio soportado sobre diferentes sustratos [32]. Sin embargo, en el caso de la radiolisis, los radicales hidrógeno se generan *in situ* y no es necesaria la presencia de catalizadores que faciliten su producción, apoyando la propuesta de las reacciones de hidrogenolisis como vía de degradación del diatrizoato. Además, los resultados obtenidos indican una posible vía de degradación del diatrizoato basada en un proceso de descarboxilación, mediante la adición del radical hidrógeno al carbono unido al grupo carboxilo y su posterior salida de este grupo. También, puede ocurrir que el radical hidroxilo actúe sobre el carbono unido al grupo carboxilo y el subsiguiente ataque al grupo cetona (CO) del grupo carboxilo, provocando su salida.

3.8- Evolución de la toxicidad y el carbono orgánico total durante el proceso de radiolisis

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de determinados aniones, así como la naturaleza de la matriz acuosa, influyen en el proceso de degradación radiolítica. Por ello, se han determinado las cinéticas de toxicidad en cuatro matrices acuosas diferentes (Figura 5) empleando una concentración de diatrizoato de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en agua ultrapura (UW), agua superficial (SW), agua subterránea (GW) y agua residual (WW).

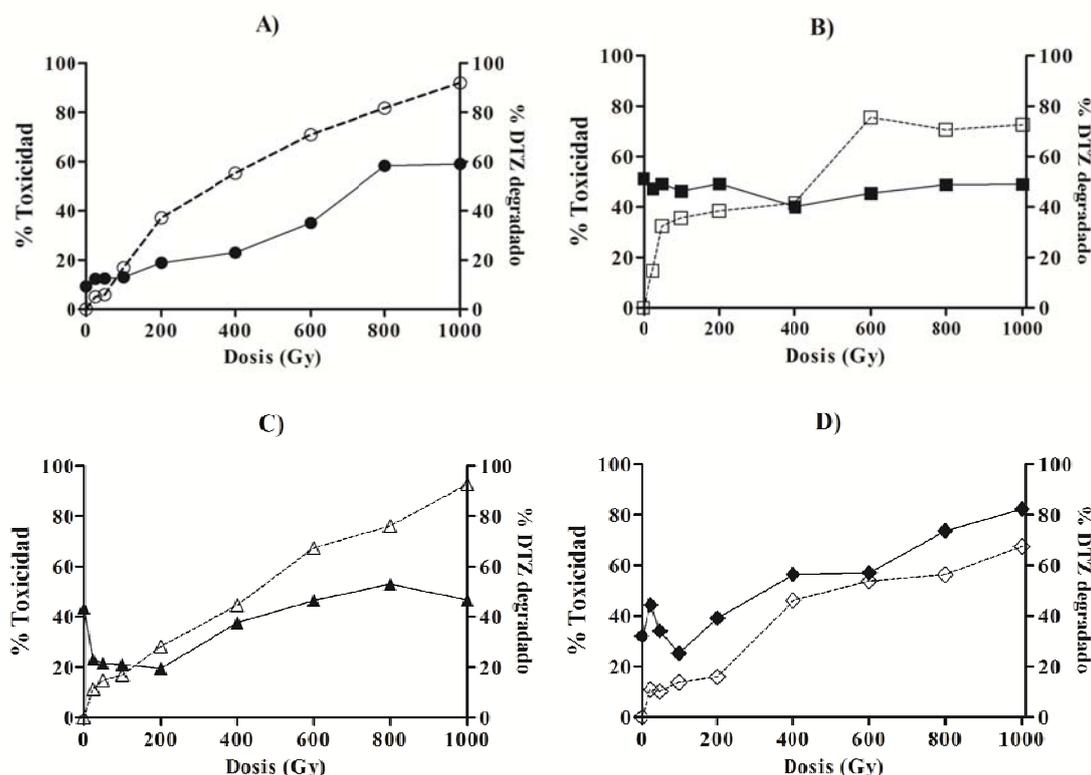


Figura 5. Variación de la toxicidad de los subproductos formados en la degradación del diatrizoato en función del tipo de matriz: A) Agua ultrapura (UW), % Toxicidad (●), % Degradado (○); B) Agua superficial (SW), % Toxicidad (■), % Degradado (□); C) Agua subterránea (GW), % Toxicidad (▲), % Degradado (△); D) Agua residual (WW), % Toxicidad (◆), % Degradado (◇). T = 298 K. Tasa de dosis = $1.66 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$. $[\text{DTZ}_0] = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de inhibición inicial para la concentración considerada de compuesto fue del 9.2% en UW, mientras que en las matrices acuosas más complejas se incrementa notablemente siendo del 51.3% en SW, del 43.4% en GW y del 32.0% en WW. La cinética del porcentaje de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* demuestra que, tanto en aguas residuales y subterráneas como en agua ultrapura, a medida que se degrada el compuesto a lo largo del proceso radiolítico, se van generando subproductos con una toxicidad mayor que el compuesto inicial. El mayor porcentaje de inhibición de la actividad lumínica se produce en WW, debido a la propia carga contaminante de dicho medio, que provoca un mayor grado de inhibición a igualdad tasa de dosis y que el porcentaje degradado diatrizoato sea menor, 67.5% (Figura 5D). Por tanto, los subproductos de degradación estables formados sean degradados en una menor extensión que en las otras matrices

acuosas, lo que justificaría la elevada toxicidad medida en este medio. Por el contrario, en las aguas subterráneas, la toxicidad disminuye para dosis superiores a 800 Gy (Figure 5C), ya que en esta matriz el porcentaje degradado del diatrizoato es del 92.7%, lo que facilita que los radicales formados durante la radiolisis interactúen con los subproductos de degradación más tóxicos, disminuyendo la toxicidad final del sistema.

Para evaluar el grado de mineralización del compuesto durante la radiolisis, se analizó el Carbono Orgánico Total (TOC) en los experimentos anteriores en UW, SW, WW y GW. A pesar de que el proceso de radiolisis degrada el diatrizoato en porcentajes superiores al 90%, los resultados obtenidos nos indican que no se produce su mineralización ya que los valores del TOC se mantienen constantes en todos los tipos de aguas.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que la degradación del diatrizoato aumenta a medida que se incrementa la dosis. Además, se observó cómo la eficiencia del proceso disminuye conforme aumenta el tiempo de exposición. La constante de dosis es independiente de la tasa de dosis en el rango estudiado de 3.83-1.06 Gy min⁻¹ y depende ligeramente del pH de la disolución en el intervalo de pH 2.0-10.0. Los resultados obtenidos demuestran también que concentraciones bajas de H₂O₂ aumentan la eficacia del proceso, mientras que las concentraciones elevadas disminuyen significativamente la constante de dosis.

La adición de diferentes aniones al medio, indica que la naturaleza de la matriz acuosa influye en el proceso radiolítico y que los radicales hidrógeno son determinantes en el proceso degradativo. Por ello, mediante cinética competitiva, se calculó el valor de la constante de reacción del diatrizoato con los radicales hidrógeno obteniendo un valor de $(2.2 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Los resultados obtenidos para las matrices acuosas consideradas sugieren que son los radicales H[•] y los radicales HO[•] los productos radiolíticos involucrados, en mayor

medida, en la degradación del diatrizoato, pues su retirada del medio implica un descenso mayor de la efectividad del proceso degradativo. Además, mediante espectrometría de masas, se han identificado diferentes subproductos de degradación los cuales indican las vías de transformación del diatrizoato por sucesivas reacciones de hidrogenaciones y descarboxilación. Se han propuesto tres posibles vías de degradación en base a los principales subproductos encontrados en diferentes dosis. Además, los resultados obtenidos indican un nuevo camino de degradación del diatrizoato, basado en la descarboxilación por radical el H^{\bullet} o el radical HO^{\bullet} , con un posterior ataque de los radicales hidroxilo contra el grupo cetona.

Las cinéticas de toxicidad muestran que tanto el diatrizoato como los subproductos formados son tóxicos, siendo estos últimos más tóxicos que el compuesto de partida. Los valores determinados del Carbono Orgánico Total indican que el proceso radiolítico no mineraliza el diatrizoato y que únicamente, lo transforma en otros subproductos estables.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Abegglen, C., et al., *The fate of selected micropollutants in a single-house MBR*. Water Research, 2009. **43**(7): p. 2036-2046.
2. Kalsch, W., *Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide*. Science of the Total Environment, 1999. **225**(1-2): p. 143-153.
3. Huber, M.M., et al., *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**(11): p. 4290-4299.
4. Ternes, T.A., et al., *Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?* Water Research, 2003. **37**(8): p. 1976-1982.

5. Joss, A., et al., *Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme*. Water Research, 2006. **40**(8): p. 1686-1696.
6. Real, F.J., et al., *Kinetics of the chemical oxidation of the pharmaceuticals primidone, ketoprofen, and diatrizoate in ultrapure and natural waters*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(7): p. 3380-3388.
7. Cooper, W.J., et al., *Studies in radiation chemistry: Application to ozonation and other advanced oxidation processes*. Ozone: Science and Engineering, 2008. **30**(1): p. 58-64.
8. Getoff, N. and W. Lutz, *Radiation induced decomposition of hydrocarbons in water resources*. Radiation Physics and Chemistry, 1985. **25**(1-3): p. 21-26.
9. Ershov, B.G. and A.V. Gordeev, *A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(8): p. 928-935.
10. Buxton, G.V., et al., *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O^{•-}) in Aqueous Solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 2593-2600.
11. Jennings, V.L.K., M.H. Rayner-Brandes, and D.J. Bird, *Assessing chemical toxicity with the bioluminescent photobacterium (*Vibrio fischeri*): A comparison of three commercial systems*. Water Research, 2001. **35**(14): p. 3448-3456.
12. Zhang, J., et al., *Degradation of hexachlorobenzene by electron beam irradiation*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **142**(1-2): p. 431-436.
13. Dey, G.R., et al., *Nature of the transient species formed by the reactions of reducing radicals with 2- and 3-aminopyridines: A pulse radiolysis study*. Radiation Physics and Chemistry, 2002. **64**(2): p. 123-130.

14. Joseph, J.M., et al., *A combined experimental and model analysis on the effect of pH and O₂(aq) on γ -radiolytically produced H₂ and H₂O₂*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(9): p. 1009-1020.
15. Jeong, J., et al., *Degradation mechanisms and kinetic studies for the treatment of X-ray contrast media compounds by advanced oxidation/reduction processes*. Water Research, 2010. **44**(15): p. 4391-4398.
16. Atinault, E., et al., *Scavenging of and OH radicals in concentrated HCl and NaCl aqueous solutions*. Chemical Physics Letters, 2008. **460**(4–6): p. 461-465.
17. Mohamed, K.A., A.A. Basfar, and A.A. Al-Shahrani, *Gamma-ray induced degradation of diazinon and atrazine in natural groundwaters*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(2-3): p. 810-814.
18. Redlich, O., R.W. Duerst, and A. Merbach, *Ionization of strong electrolytes. XI. The molecular states of nitric acid and perchloric acid*. The Journal of Chemical Physics, 1968. **49**(7): p. 2986-2994.
19. Poskrebyshev, G.A., P. Neta, and R.E. Huie, *Equilibrium constant of the reaction $\bullet\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3\bullet$ in aqueous solution*. Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, 2001. **106**(D5): p. 4995-5004.
20. Lyman, S.V. and G.A. Poskrebyshev, *Rate of ON-OO- bond homolysis and the Gibbs energy of formation of peroxyxynitrite*. Journal of Physical Chemistry A, 2003. **107**(39): p. 7991-7996.
21. Mezyk, S.P. and D.M. Bartels, *Temperature dependence of hydrogen atom reaction with nitrate and nitrite species in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(35): p. 6233-6237.

22. Logager, T., K. Sehested, and J. Holcman, *Rate constants of the equilibrium reactions $SO_4^- + HNO_3 = HSO_4^- + NO_3^-$ and $SO_4^- + NO_3^- = SO_4^{2-} + NO_3^-$* . Radiation Physics and Chemistry, 1993. **41**(3): p. 539-543.
23. Elliot, A.J., et al., *Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1990. **86**(9): p. 1539-1547.
24. Nash, K., et al., *Pulse radiolysis studies of U(VI) complexes in aqueous media*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1981. **43**(5): p. 897-899.
25. Sánchez-Polo, M., et al., *Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment*. Water Research, 2009. **43**(16): p. 4028-4036.
26. Westerhoff, P., et al., *Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee river fulvic acid and other dissolved organic matter isolates*. Environmental Science and Technology, 2007. **41**(13): p. 4640-4646.
27. Basfar, A.A., et al., *Radiolytic degradation of atrazine aqueous solution containing humic substances*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009. **72**(3): p. 948-953.
28. Haiß, A. and K. Kümmerer, *Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms*. Chemosphere, 2006. **62**(2): p. 294-302.
29. Pérez, S. and D. Barceló, *Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **387**(4): p. 1235-1246.

30. Rode, U. and R. Müller, *Transformation of the ionic X-ray contrast agent diatrizoate and related triiodinated benzoates by Trametes versicolor*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998. **64**(8): p. 3114-3117.
31. Farag, S. and C. Wells, *Capillary electrophoresis determination of diatrizoic acid and its impurities in diatrizoate radiopaque solutions*. *Microchimica Acta*, 1997. **126**(1-2): p. 141-145.
32. Smith, G.V. and F. Notheisz, *Hydrogenolysis*, in *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*. 1999, Academic Press: San Diego. p. 119-218.

CAPÍTULO IV

MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL CARBÓN ACTIVADO MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA

1. INTRODUCCIÓN

Los carbones activados (ACs) poseen una gran diversidad de aplicaciones, empleándose como adsorbentes, catalizadores, soportes de catalizadores, en la obtención de nuevos materiales, en el almacenaje de energía, etc. [1-6]. Todas estas aplicaciones aprovechan las extraordinarias propiedades fisico-químicas (área superficial, textura porosa, química superficial, etc.) que ofrecen estos materiales. Dichas propiedades depende, en gran medida, de los heteroátomos presentes en la superficie y, por ello, diversos trabajos de investigación se han centrado en cómo modificar la química superficial de los ACs, al objeto de mejorar y/o ampliar sus aplicaciones [7-10].

De entre todos los posibles heteroátomos presentes en la superficie de los ACs, cabe destacar el papel que desempeña el oxígeno ya que su presencia determina propiedades tales como: el pH del punto de carga cero, su carácter como aceptor/donor de electrones, su hidrofobicidad, etc. Además, posibilita el anclaje de moléculas funcionales, las cuales pueden actuar como ligandos, o bien, pueden incorporar otros materiales como óxidos, nanopartículas, etc. Debido a ello, se han propuesto diferentes metodologías mediante las que modificar el contenido en oxígeno de los ACs, así como la naturaleza y concentración de los grupos superficiales presentes (Figura 1) [10, 11].

El uso de agentes oxidantes, bien sea por vía gaseosa o húmeda [10-14], constituye uno de los procedimientos más usados para cambiar la química superficial de los carbones activados, aunque presenta el inconveniente de que modifica el área superficial de los ACs, y por ello, se han estudiado otras alternativas como son los procedimientos electroquímicos, plasma de oxígeno, etc. [15-19].

A grandes rasgos, se puede afirmar que mediante la oxidación por vía húmeda o gaseosa se incrementa la concentración de grupos oxigenados superficiales. La oxidación por vía húmeda consigue aumentar la concentración de ácidos carboxílicos, mientras que por vía gaseosa se incrementa, sobre todo, la concentración de grupos superficiales carbonilos e hidroxilos. Otro procedimiento que cabe destacar, es el calentamiento de los ACs en atmósfera inerte ya que, de esta manera, se consigue eliminar selectivamente determinados grupos superficiales [20].

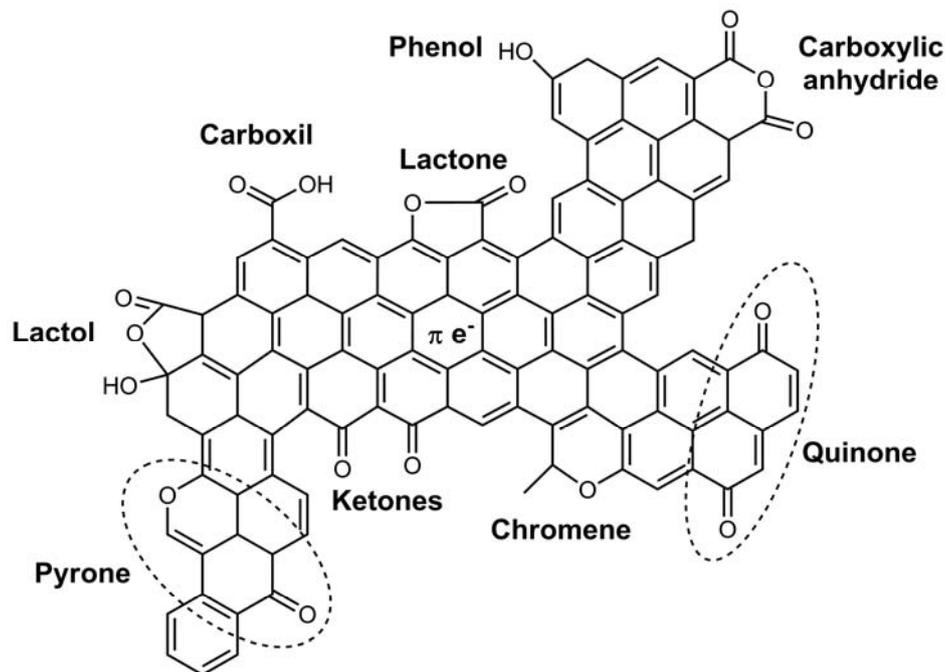


Figura 1. Grupos oxigenados superficiales presentes en los carbones activados.

El tratamiento mediante microondas constituye otro sistema que se emplea en la modificación de la química superficial de los ACs. Este procedimiento incrementa el ratio C/O mediante la eliminación de los grupos funcionales ácidos que contienen oxígeno, dando como resultado ACs básicos. Además, también se modifica la porosidad, causando una disminución en el tamaño y el volumen de microporos [21].

Por su parte, el tratamiento de los ACs con ozono muestra que las variaciones observadas en la química superficial y en la porosidad, dependen de la dosis de ozono empleada. Así, cuanto mayor es la dosis de ozono, mayor es la oxidación del carbón y, por tanto, se incrementa el número de grupos ácidos presentes en la superficie de los ACs, especialmente grupos carboxílicos, disminuyendo el pH del punto de carga cero. En cuanto al área superficial y el volumen de microporos, estos se reducen al incrementar la dosis de ozono [22].

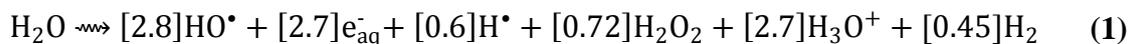
La oxidación de ACs empleando métodos electroquímicos muestra que es posible incrementar el oxígeno superficial y, a su vez, controlar el grado de oxidación. En cuanto a la propiedades texturales de los materiales modificados, se observa un

descenso en los parámetros estructurales tales como el área superficial y el volumen de microporos [15].

Por tanto, todos los procedimientos citados hasta ahora presentan una característica en común, que en todos ellos se modifica las propiedades texturales de los ACs al ser tratados. Por ello, en este trabajo se propone como alternativa la modificación de química superficial mediante el uso de radiaciones ionizantes, como método para variar los grupos oxigenados superficiales, estudiando si las variables texturales de los ACs resultantes permanecen inalteradas.

Cuando la radiación ionizante incide sobre un material, se producen dos efectos, ionización y excitación, predominando el primero de ellos sobre el segundo. Como resultado de dicha interacción, se puede producir en la materia un gran número de transformaciones químicas tales como oxidaciones, reducciones, polimerizaciones, etc.; aprovechando esta propiedad, se han irradiado cuatro carbones comerciales, para estudiar los cambios producidos.

Mención especial merece la interacción de las radiaciones ionizantes con la molécula de agua ya que, como consecuencia de la misma, cede su energía mediante colisiones no elásticas con las moléculas de agua, generándose especies altamente reactivas tal y como se muestra en la Ecuación 1:



Donde los valores entre corchetes nos indican el número de moléculas que se han formado cuando se absorbe una energía de 100 eV, es decir, el rendimiento radioquímico medio del proceso, G-value, para un rango de pH de 6.0-8.5, y estando el medio libre de aire [23]. El grado en el que se forma cada una de ellas, depende de factores tales como: pH de la disolución, temperatura, energía impartida por unidad de recorrido en el medio acuoso por la radiación incidente, de la dosis absorbida, de la tasa de dosis y de la presencia de gases disueltos. De ese modo, se pueden obtener medios en los que predominen las especies oxidantes, HO^\bullet , H_2O_2 y O_2 , o las reductoras, H^\bullet y e_{aq}^- .

Por todo ello, el objetivo de este trabajo es evaluar el uso de las radiaciones ionizantes como medio para modificar la química superficial de cuatro ACs comerciales, irradiándolos directamente o en medio acuoso. En el segundo caso, mediante la selección de atrapadores de radicales adecuados, se obtendrán medios de reacción en los que predomine la especie oxidante HO^\bullet , o bien, alguna de las dos especies reductoras mayoritarias formadas en el proceso radiolítico, H^\bullet y e_{aq}^- . A continuación, se procederá a caracterizar los materiales obtenidos mediante análisis elemental de C, H, N, S y O; se empleará espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para cuantificar las variaciones sufridas por los grupos químicos superficiales; se calculará el pH punto de carga cero (pH_{pzc}) de los ACs; se determinarán las características estructurales más relevantes, obteniendo las correspondientes isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 ; mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), se determinará la variación de la energía de la banda prohibida de los materiales.

2. EXPERIMENTAL

2.1- Materiales

Todos los productos químicos utilizados (Bromuro potásico, nitrato sódico, ácido clorhídrico, hidróxido sódico) poseen un alto grado de pureza analítico y fueron proporcionados por Sigma-Aldrich. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q[®] (Millipore).

Se utilizaron los cuatro carbones comerciales Ceca (C), Merck (M), Sorbo (S) y Witco (W), como material de partida. El tamaño de partícula de estos carbones fue inferior a 0.25 mm. Los carbones se lavaron con agua ultrapura para eliminar restos de polvo y posteriormente, se secaron en el horno a 110°C, durante 24 horas; se almacenaron en desecadores hasta su uso.

2.2- Fuente de irradiación

Los experimentos de irradiación fueron realizados con el irradiador gamma modelo 30J MARK-I (Shepherd & Associates) perteneciente a la Unidad de Radiología Experimental del Centro de Investigaciones Biomédicas de la Universidad de Granada (España). El equipo incluye cuatro fuentes radiactivas de ^{137}Cs con una actividad total conjunta de $3.70 \cdot 10^{13}$ Bq (1.000 Ci). La cámara de irradiación tiene un volumen útil de 8.25 L y está equipada con un sistema de rotación que garantiza la aplicación de una dosis uniforme en todo el volumen de irradiación. El equipo tiene tres posiciones de irradiación para diferentes tasas de dosis: posición 1, $3.83 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$; posición 2, $1.66 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$; y posición 3: $1.06 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$.

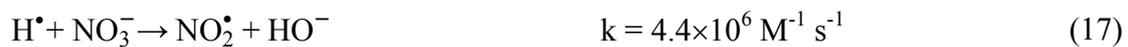
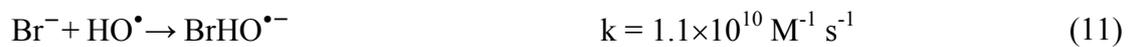
2.3- Metodología de irradiación de los carbones activados

Todas la irradiaciones se llevaron a cabo usando una tasa de dosis de $3.83 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$, posición de irradiación 1, suministrando una dosis total de 25 kGy.

En primer lugar, se irradiaron los cuatro carbones considerados, introduciendo 5.0 g de cada uno de ellos, previamente secados, en tubos de plástico de 15 ml.

La irradiación de los carbones activados en disolución acuosa, se realizó introduciendo 5.0 g AC en tubos de plástico de 50 ml. A continuación, se adicionó agua ultrapura, sobre la previamente se había burbujeadado N_2 durante 1 hora, hasta completar el volumen total de los tubos. Previamente a su irradiación, se burbujeeó nitrógeno a las muestras, para evitar la presencia de oxígeno disuelto en el medio y se sellaron para evitar la entrada de aire. En este caso, al interaccionar la radiación gamma con la molécula de agua se producen su ruptura, dando lugar a la formación de diversas especies radicalarias altamente reactivas tal y como se ha indicado en la Ecuación 1. Además, con objeto de modificar la especie radiolítica predominante en el medio, se irradió 5.0 g de AC, en tubos de plástico de 50 ml, y en presencia de: i) $1000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ y $\text{pH}=1.0$, ya que el ión cloruro actúa como atrapador de los radicales HO^\bullet y e_{aq}^- [24] (Reacciones 2-9) y por otra parte, a dicho pH se da la Reacción 10 [25], contribuyendo, todo ello, a que en el medio sea mayoritaria la concentración de la especie H^\bullet ; ii) 1000 mg L^{-1} de Br^- y

pH=7.5, ya que el ión bromuro actúa como atrapador del radical HO• dando lugar a las Reacciones 11-14 [26-28] y además, a dicho pH se favorece la Reacción 15 [25], con lo que la especie mayoritaria es el e_{aq}⁻; iii) 1000 mg L⁻¹ de NO₃⁻ y pH=12.5, ya que en dichas condiciones se dan las Reacciones 15-17 [25, 28, 29], actuando el anión nitrato como atrapador del H• y e_{aq}⁻, favoreciendo que la especie radiolítica mayoritaria sea el radical HO•.



La denominación utilizada para los carbones obtenidos, se corresponde con el radical presente en las condiciones de irradiación gamma, resumiéndose en la siguiente tabla:

Tabla 1. Nomenclatura de los distintos carbones activados utilizados

Serie Ceca	C	Carbón Ceca original
	C-H \bullet	Carbón Ceca irradiado en presencia de radical H \bullet
	C- e $^-$ _{aq}	Carbón Ceca irradiado en presencia de e $^-$ _{aq}
	C-HO \bullet	Carbón Ceca irradiado en presencia de radical HO \bullet
	C-0	Carbón Ceca irradiado en presencia de todos los radicales
	C-A	Carbón Ceca irradiado en aire (sin agua)
Serie Merck	M	Carbón Merck original
	M-H \bullet	Carbón Merck irradiado en presencia de radical H \bullet
	M- e $^-$ _{aq}	Carbón Merck irradiado en presencia de e $^-$ _{aq}
	M-HO \bullet	Carbón Merck irradiado en presencia de radical HO \bullet
	M-0	Carbón Merck irradiado en presencia de todos los radicales
	M-A	Carbón Merck irradiado en aire (sin agua)
Serie Sorbo	S	Carbón Sorbo original
	S-H \bullet	Carbón Sorbo irradiado en presencia de radical H \bullet
	S- e $^-$ _{aq}	Carbón Sorbo irradiado en presencia de e $^-$ _{aq}
	S-HO \bullet	Carbón Sorbo irradiado en presencia de radical HO \bullet
	S-0	Carbón Sorbo irradiado en presencia de todos los radicales
	S-A	Carbón Sorbo irradiado en aire (sin agua)
Serie Witco	W	Carbón Witco original
	W-H \bullet	Carbón Witco irradiado en presencia de radical H \bullet
	W- e $^-$ _{aq}	Carbón Witco irradiado en presencia de e $^-$ _{aq}
	W-HO \bullet	Carbón Witco irradiado en presencia de radical HO \bullet
	W-0	Carbón Witco irradiado en presencia de todos los radicales
	W-A	Carbón Witco irradiado en aire (sin agua)

2.4- Técnicas de análisis

2.4.1- Análisis elemental

El análisis elemental se realizó mediante un analizador elemental THERMO SCIENTIFIC Modelo Flash 2000, que permite la determinación de C, H, N y S; y el contenido en O se determinó por diferencia.

2.4.2- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las propiedades químicas superficiales de los ACs se estudiaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) [30-32]. Los datos obtenidos fueron adquiridos mediante un espectrómetro Kratos Axis Ultra-DLD equipado con fuente Al K α (Tamaño de área: 300 x 700 μ m; potencia: 600 W). Los electrones fotoemitidos se recogieron con un ángulo de incidencia de 20° con respecto a la muestra y a una presión de trabajo de 10⁻⁹ mbar. Los espectros general de XPS fueron obtenidos con una resolución de 50 eV, mientras que los espectros de alta resolución correspondientes a los picos C1s y O1s se obtuvieron con una resolución de 20eV. La señal de fondo de los espectros obtenidos, se ajustó mediante el método Lorentzian-Gaussian. Como pico de referencia, se usó la energía de enlace correspondiente al C1s, 284.5 eV. Los espectros así obtenidos, fueron tratados mediante el software CasaXps versión 2.3.16. la sustracción del fondo fue realizada de acuerdo con lo establecido por Shirley [33].

Los espectros de alta resolución obtenidos para C1s y O1s se deconvolucionaron usando la función Lorentzian-Gaussian. La energía de enlace correspondiente a los distintos enlaces C-C, C-O, C=O y COO se fijaron con forme a lo indicado en bibliografía [12, 30, 34-37]. Los diferentes grupos superficiales considerados y sus correspondientes energías de enlace, se muestran en la Tabla 2.

2.4.3- Determinación del pH del punto de carga cero

El pH del punto de carga cero (pH_{PZC}) de los carbones activados se ha determinado utilizando el método de la variación del pH [38, 39]. Para ello, se colocaron 50 mL de una disolución 0.01 M de NaCl en diferentes matraces a una temperatura de 298 K. Estas disoluciones se ajustaron a valores de pH comprendidos entre 2 y 12 adicionando HCl ó NaOH 0.1 M. A continuación, se burbujeó nitrógeno a través de la disolución con objeto de estabilizar el pH inicial (pH_{inicial}) y eliminar el CO₂ de la disolución.

Posteriormente, se añadieron 0.15 g de carbón activado a las disoluciones y, después de 24 h, se determinó el pH final resultante (pH_{final}). Representando pH_{final} frente al $\text{pH}_{\text{inicial}}$ se obtuvo el pH_{PZC} tomando el valor de la intersección entre la curva representada y la línea $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$.

Tabla 2. Energía de enlace correspondiente a los picos de C1s y O1s.

Región	Pico	Energía de enlace (eV)	Enlaces asignados	Ref.
C1s	1	284.5 ± 0.2	Enlace C-C con hibridación sp^2	[12, 30]
	2	285.2 ± 0.2	Enlace C-C de los planos grafénicos con hibridación sp^3 ; C-H	
	3	286.0 ± 0.2	Enlace simple C-O (Alcohol, ether, fenol y queto-enol)	
	4	287.4 ± 0.2	Enlace doble C=O (Carbonilo, quinonas y quetonas)	
	5	289.1 ± 0.2	Enlace O-C=O en ácidos carboxílicos y anhídridos	
	6	290.6 ± 0.2	Transiciones $\pi-\pi^*$	
	7	292.5 ± 0.2	Plasmon	
O1s	1	531.1 ± 0.3	C=O en quinonas, grupos carbonilo	[30, 34-37]
	2	532.2 ± 0.2	Oxígeno del grupo carbonilo (C=O) presente en lactonas, anhídridos.	
	3	533.1 ± 0.2	Átomo de oxígeno de grupos hidroxilos (-OH)	
	4	534.0 ± 0.1	Átomo de oxígeno en lactonas y anhídridos (-C-O-C-).	
	5	535.1 ± 0.4	Átomo de oxígeno en grupos carboxilos (-COOH o COOR)	
	6	536.3 ± 0.7	Agua u oxígeno chimisorbidos	
	7	537 ± 1.2	Agua fisisorbida	
			Plasmon	

2.4.4- Determinación de la acidez y basicidad total

La concentración de sitios ácidos activos en la superficie de los diferentes carbones se determinó añadiendo 0.2 g de cada muestra de carbón a 25 ml de una disolución 0.05 M de NaOH. La suspensión así preparada permaneció en agitación durante 48 horas a 25°C. La muestra se filtró para retirar el material sólido para a continuación, valorar con una disolución 0.05M de HCl, los iones hidroxilo sin reaccionar. El punto final de la valoración se midió con un pHmetro de tal forma que se adicionó HCl hasta un valor de pH de 7.0, anotándose el volumen agragado en la valoración [39]. La concentración inicial de los grupos funcionales ácidos se calculó por diferencia entre la cantidad de NaOH inicialmente presente en la suspensión y la cantidad de NaOH determinada en la

valoración, y dividiendo este valor entre la masa del material. La concentración de los sitios activos básicos se determinó de manera similar, pero adicionando la muestra de carbón activado en una disolución 0.05 M de HCl y valorando la disolución obtenida, tras la agitación y la filtración antes descritas, con una disolución 0.05 M de NaOH.

2.4.5. Propiedades texturales

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y CO₂ se obtuvieron mediante un equipo para medidas volumétrica MICROMERITICS, ASAP 2020. Para ello, se introdujeron 0.150 g de carbón, previamente secado en estufa a 383 K, en un tubo de vidrio y, una vez colocado en el aparato volumétrico, se desgasificó a la misma temperatura durante 3 horas, con un vacío dinámico de 1.3×10^{-4} mbar. A partir de los datos de las isotermas de adsorción, se determinaron diferentes parámetros texturales: i) El área superficial, S_{BET}, se determinó mediante el modelo propuesto Brunauer–Emmett–Teller (BET) [40]; ii) El volumen total de poros, V_T, se calculó a partir del volumen de N₂ adsorbido a la presión relativa, p/p₀, de 0.99, tras la conversión del volumen de gas adsorbido a 77 K ($V_t = V_{ads}(STP) \times 0.001547$) (STP, presión y temperaturas estándares); iii) El diámetro de poro (D_p) calculado para un modelo cilíndrico: $D_p = 4V_t/S_{BET}$; iv) Mediante el método t de Lippens y de Boer [41], se determinó el volumen de microporos, V₀ (N₂), y el área superficial externa S_{Ext}; y v) Volumen de ultramicroporos, V₀ (CO₂), mediante las isotermas de adsorción de CO₂ [42].

2.4.5.A- Aplicación del modelo BET

Para calcular el área superficial de los sólidos, es fundamental conocer la cantidad de adsorbato que se requiere para formar una monocapa estadística sobre la superficie del adsorbente. El modelo más utilizado para ello, es el propuesto por Brunauer–Emmett–Teller [40], aplicando la ecuación comúnmente denominada BET. Este modelo considera las fuerzas de Van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción y, por tanto, sólo es aplicable a fenómenos de adsorción de naturaleza física. En estos casos, las moléculas de adsorbato interaccionan con la superficie del adsorbente, manteniendo el carácter de molécula.

Este modelo enfoca el proceso de adsorción desde un punto de vista cinético, en el que existe, en todo momento, un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Supone que la primera capa adsorbida se comporta como una serie de centros activos sobre los que se pueden formar las sucesivas capas, considerando que, a presiones cercanas a la saturación, cuando el número de capas adsorbidas es infinito, el vapor condensa como si de un líquido se tratara. La ecuación de BET obtenida por el desarrollo matemático de esta teoría, es la siguiente:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (18)$$

En esta ecuación, V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión P ; la presión de saturación del adsorbato viene dada por P_0 ; los valores de V_m (volumen de la monocapa) y C (constante estadística relacionada con el calor de adsorción) se obtienen a partir de la representación lineal de la ecuación, utilizando la ordenada en el origen y la pendiente. El parámetro C se relaciona con el tiempo de vida media del adsorbato en la superficie. De modo que, un alto valor de C indica que el tiempo de residencia del adsorbato es también elevado, lo que supone un alto potencial de interacción superficial.

Debido a que las hipótesis consideradas en el modelo de BET no se cumplen durante todo el proceso de adsorción, la validez de esta ecuación está restringida a un intervalo de presiones relativas comprendidas entre 0.05 y 0.35; puesto que, por debajo de 0.05, las heterogeneidades superficiales se hacen muy evidentes, mientras que, por encima de 0.35, se puede producir el fenómeno de condensación capilar, aspecto que no se considera en este modelo. A pesar de ello, la ecuación BET se aplica a las isotermas de N_2 a 77 K para obtener el volumen de la monocapa, V_m (cm^3g^{-1}), en carbones microporosos y, conociendo el área ocupada por una molécula de N_2 a dicha temperatura (0.162 nm^2), se calcula el área superficial aparente del sólido aplicando la Ecuación 19.

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22400} A_m N_A 10^{-18} \quad (19)$$

Donde N_A es el número de Avogadro y A_m es el área ocupada por la molécula de N_2 . El valor 10^{-18} se usa para expresar el área superficial en $m^2 g^{-1}$ cuando A_m viene dado en nm^2 .

2.4.5.B- Cálculo del volumen total de poros (V_T)

El volumen total de poros, V_T ($cm^3 g^{-1}$), se obtiene a partir del volumen adsorbido de N_2 a presión relativa próxima a la unidad. Se considera que tiene en cuenta toda la porosidad del sólido y se calcula a partir del volumen de N_2 gas, en condiciones estándar, y que el equilibrio en el interior del sólido se establece con el N_2 en estado líquido a $-196^\circ C$, cuando tiene una densidad de $0.808 g cm^{-3}$.

2.4.5.C- Método Dubinin-Radushkevich

A las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K se les aplicó la ecuación de Dubinin-Radushkevich [43]. La teoría de Dubinin se desarrolla a partir de la teoría de potencial formulada por Polanyi [44], la cual considera que existe un campo de potencial en la superficie del sólido. Este modelo supone la formación de superficies equipotenciales para los puntos situados a una misma distancia del sólido, de modo que, estas superficies delimitan volúmenes de adsorción, que se irán llenando con el adsorbato a una presión P y a una temperatura T . El valor del potencial (Φ_i) irá aumentando a medida que las moléculas se vayan acercando a la superficie, por lo que, dicho potencial se define como el trabajo necesario para transferir una molécula de adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada.

Este modelo se caracteriza por el llenado de los microporos con moléculas de adsorbato en estado similar al líquido, lo cual lo hace diferente al modelo de BET, que consistía en la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del sólido. La ecuación de Dubinin-Radushkevich es la siguiente:

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (20)$$

Donde W es el volumen de gas adsorbido como líquido a una presión relativa de equilibrio P/P_0 , W_0 es el volumen de microporos y A es el trabajo molar diferencial, definido por la Ecuación 21. Los parámetros E_0 y β son específicos del sistema adsorbato-adsorbente; E_0 es la energía característica de adsorción y β es el cociente de afinidad, siendo de 0.35 para el CO_2 a 273 K [45]. El volumen molar utilizado para CO_2 a la temperatura de trabajo fue de $43.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [46].

$$A = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (21)$$

Aplicando logaritmos a la Ecuación 20, se obtiene una línea recta cuya ordenada en el origen corresponde al valor del volumen de microporos (W_0) y de la pendiente se puede conocer la energía característica de adsorción, la cual está inversamente relacionada con la anchura media de los microporos (L_0). Se han planteado diferentes ecuaciones empíricas que relacionan E_0 con L_0 ; así, Stoeckli [47] propuso la siguiente ecuación:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{10.8}{(E_0 - 11.4\text{KJ}/\text{mol})} \quad (22)$$

2.4.5.D- Método t

Diversos autores sugieren que la representación del volumen adsorbido n , dividido por el volumen de monocapa n_m en función de la presión relativa (p/p^0), debería ser una única curva independiente del sólido, siempre que éste no presente ningún tipo de porosidad. Esta curva se pasó a llamar curva universal t . De esta manera, el espesor estadístico t (nm) de la capa adsorbida en una superficie libre vendría dado por la Ecuación 23.

$$t = 0.354(n/n_m) = f(p/p^0) \quad (23)$$

De Boer y colaboradores [48-50] utilizando esta idea sugirieron un método de análisis de isothermas denominado *método t* , en el que se representa el volumen adsorbido por la muestra en estudio frente al espesor estadístico (t) de la curva t para cada presión relativa determinada. Teniendo en cuenta que el volumen molar del N_2 es $34.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, se puede calcular mediante la Ecuación 24.

$$S = 1.546 n^a/t \quad (24)$$

Donde S es la superficie específica, en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, y $n^a t^{-1}$ es la pendiente de la recta en el método t . En las muestras con microporos estrechos, la prolongación de los primeros puntos de la isoterma cortan al eje de ordenadas en un valor positivo. El volumen en este punto sería el volumen correspondiente a los microporos más estrechos, aquellos de radio menor de ~ 0.7 nm. Del valor de la ordenada en el origen correspondiente a la zona plana de la isoterma se puede calcular el volumen de todos los microporos, siendo la diferencia entre ambas ordenadas en el origen, el volumen de los microporos anchos. La superficie específica correspondiente a los microporos estrechos, se podría calcular, de forma aproximada, suponiendo que todas las moléculas están recubriendo la superficie del sólido, y por tanto utilizando el mismo criterio que en la ecuación de BET. La superficie correspondiente a los microporos de mayor tamaño y la superficie externa (o de los mesoporos) se calcula a partir de las pendientes de las dos rectas, mediante la Ecuación 24.

2.4.6- Espectro de reflectancia difusa (DRS)

El espectro de reflectancia difusa se obtuvo en el rango de 200 nm (6.20 eV) a 2000 nm (0.62 eV), a una temperatura de 298 K. Las muestras de carbon en polvo se analizaron en un espectrofotómetro de doble cámara Varian, modelo Cary-5E, equipado con un accesorio esférico de reflectancia difusa. El espectro correspondiente al fondo se obtuvo mediante un patrón de BaSO_4 en polvo compactado, el cual fue colocado como referencia en la cámara de medida. Los datos fueron registrados empleando una resolución con intervalos de un nanómetro y utilizando un ancho de banda espectral (spectral bandwidth, SBW) de 2 nm para todo el espectro, exceptuando la región del IR en la cual el SBW no es fijo. El cambio de red de difracción (Grating Switching Wavelength) y el cambio de detector (Detector Switching Wavelength) se realizan a 800 nm. El cambio de fuente (Source Switching Wavelength) se hizo a 310 nm.

Las muestras se prepararon molturando 10 mg de carbón activado con 100 mg de sulfato de bario. Se estableció esta proporción como óptima, tras realizar diferentes pruebas modificando la cantidad de sulfato de bario adicionada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- Caracterización de los carbones activados

3.1.1- *Análisis elemental*

En la Tabla 3, se recogen los resultados obtenidos para el análisis elemental de los carbones activados comerciales y de los tratados en las diferentes condiciones de irradiación. Los valores determinados muestran que en el caso de los carbones irradiados sin agua, se observa un descenso en el contenido de oxígeno para los carbones W, S y C, siendo este descenso más acusado en los carbones W y C, donde el contenido de oxígeno se reduce en un 46.17% y 52.70% respectivamente.

Tabla 3. Análisis elemental de los carbones activados originales y los tratados con radiación gamma (%w/W).

Carbón	%C	%H	%N	%S	^{a)} %O
C	68.97	1.03	0.45	1.02	28.52
C-A	85.47	0.40	0.35	0.29	13.49
C-0	75.38	0.47	0.59	0.65	22.90
C-H[•]	71.34	0.76	0.57	0.62	26.71
C-e⁻_{aq}	70.98	0.62	0.54	0.57	27.29
C-HO[•]	68.53	0.47	0.52	0.62	29.87
M	84.94	0.42	0.51	1.11	13.02
M-A	83.57	0.37	0.54	1.19	14.33
M-0	85.77	0.37	0.47	1.13	12.27
M-H[•]	82.59	0.44	0.52	1.08	15.38
M-e⁻_{aq}	85.62	0.37	0.47	1.08	12.46
M-HO[•]	85.23	0.38	0.51	1.16	12.73

^{a)} Porcentaje de oxígeno determinado por diferencia.

Tabla 3 (continuación). Análisis elemental de los carbones activados originales y los tratados con radiación gamma (%w/W).

Carbón	%C	%H	%N	%S	^{a)}%O
S	81.47	0.71	0.50	0.83	16.49
S-A	83.75	0.21	0.55	0.67	14.82
S-0	85.02	0.03	0.35	0.74	13.86
S-H[•]	78.83	0.97	0.50	0.76	18.93
S-e⁻_{aq}	85.77	0.26	0.54	0.74	12.69
S-HO[•]	81.90	0.44	0.47	0.62	16.57
W	85.13	0.11	0	2.65	12.11
W-A	90.67	0.04	0.11	2.66	6.52
W-0	79.63	0.03	0.10	2.42	17.83
W-H[•]	87.01	0.13	0.13	2.92	9.80
W-e⁻_{aq}	84.12	0.09	0.10	2.57	13.12
W-HO[•]	74.39	0.15	0.11	2.99	22.36

^{a)} Porcentaje de oxígeno determinado por diferencia.

El análisis de la varianza de la variación en el contenido de oxígeno total en función del tipo de carbón (Tabla 4) muestra que la variación observada depende del carbón activado de partida y no del tipo de tratamiento.

El análisis de la varianza de variabilidad observada en el porcentaje de oxígeno total de las cuatro series de carbones consideradas, indica que existen diferencias significativas entre ellos ya que, para el estadístico calculado F-ratio igual a 19.9382, el P-valor determinado es menor de 0.05. Además, las diferencias observadas en el valor obtenido para el porcentaje de oxígeno total en cada uno de los carbones obtenidos mediante las diferentes condiciones de irradiación, no están relacionadas con las condiciones en las que se ha llevado a cabo la irradiación.

Tabla 4. Análisis de la varianza del porcentaje de oxígeno para los diferentes carbones activados.

Factores principales	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
Entre grupos	595.445	3	198.482	19.938	0.000
Dentro de grupos	159.278	16	9.955		
Total (Corr.)	754.723	19			

Las variaciones observadas en el los porcentajes determinados de C, H, N, S y O se deben a que, durante el proceso de irradiación, los fotones gamma incidentes van a interactuar tanto con el carbón activado presente como con las molécula de agua, en el caso de los carbones activados irradiados en disolución acuosa. Como es sabido, la interacción de la radiación gamma con la materia transcurre por tres vías: i) El efecto fotoeléctrico, que es predominante para fotones con energías inferiores a los 100 keV; ii) El efecto Compton, mayoritario para fotones con energías comprendidas entre los $0.1 < E < 1.0$ MeV; y, iii) Producción pares, efecto predominante para fotones con energías superiores a 1.0 MeV. En el caso del carbón activado, al poseer el carbón un número atómico bajo y al tener la radiación incidente una energía de 0.6617 MeV, el efecto predominante será el efecto Compton [51]. Mediante el proceso de interacción Compton, el mecanismo de interacción predominante es la ionización en la cual, los fotones inciden con los electrones existentes en los orbitales de los átomos y producen iones positivos y electrones libres, que serán los responsables de inducir las variaciones observadas en el análisis elemental [52, 53].

3.1.2- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una de las técnicas más usadas en el estudio de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado, como lo demuestra el gran número de publicaciones en el que se hace uso de ella [10, 14, 30, 37, 54]. Por ello, al objeto de determinar cómo ha modificado las diferentes condiciones de irradiación la química superficial de los cuatro ACs, comerciales se obtuvieron los correspondientes espectros XPS de cada uno de ellos. En la Tabla 5, se muestran los

resultados obtenidos para la variación superficial del contenido en carbono y en oxígeno.

Tabla 5. Porcentajes atómicos de carbono (C1s) y oxígeno (O1s) superficiales, obtenidos por análisis XPS de los carbones originales y modificados con radiación gamma.

C1s						
	P^{a)}	Aire^{b)}	UW^{c)}	pH_{1.0}^{d)}	pH_{7.5}^{e)}	pH_{12.5}^{f)}
Witco	95.36	94.90	93.32	94.10	93.52	92.22
Ceca	95.04	92.92	88.01	95.91	94.42	82.55
Merck	95.34	94.26	94.57	92.01	93.76	93.96
Sorbo	95.69	92.97	79.94	95.79	86.13	75.88
O1s						
	P^{a)}	Aire^{b)}	UW^{c)}	pH_{1.0}^{d)}	pH_{7.5}^{e)}	pH_{12.5}^{f)}
Witco	3.42	3.90	5.48	4.87	5.46	6.78
Ceca	3.29	4.62	8.05	3.03	4.13	11.18
Merck	4.14	5.16	4.63	7.11	5.35	5.14
Sorbo	4.31	6.55	17.73	3.7	13.87	21.09

^{a)} Carbón activado original. ^{b)} Carbón activado irradiado en ausencia de agua. ^{c)} Carbón activado irradiado en agua ultrapura. ^{d)} Carbón activado irradiado en agua ultrapura, pH=1.0 y [Cl⁻]=1000 mg L⁻¹. ^{e)} Carbón activado irradiado en agua ultrapura, pH=7.5 y [Br⁻]=1000 mg L⁻¹. ^{f)} Carbón activado irradiado en agua ultrapura, pH=12.5 y [NO₃⁻]=1000 mg L⁻¹.

En primer lugar, se estudió como influía las condiciones de irradiación en la variación observada en el contenido en oxígeno superficial. Para ello, se realizó un análisis multifactorial de la varianza, considerando como factores principales el tipo de carbón activado y las condiciones de irradiación y como variable respuesta la cantidad de oxígeno superficial. Los resultados obtenidos (Tabla 6), muestran que las variaciones observadas en la superficie del carbón son independientes del carbón de partida y, únicamente, depende de las condiciones en las que se realiza irradiación.

Tabla 6. Análisis multifactorial de la varianza del contenido en oxígeno superficial. Factores principales: A, Tipo AC Y B, Tipo de tratamiento (Tratamiento).

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
Factores principales					
A: ACs	6.234	3	2.078	3.13	0.057
B: Tratamiento	10.469	5	2.093	3.15	0.038
RESIDUAL	9.963	15	0.664		
TOTAL	26.667	23			

Todos los valores de F-ratio están basados en el error residual cuadrático medio.

El análisis multifactorial de la varianza (M-ANOVA) para la variación del contenido en oxígeno superficial, se ha descompuesto en dos factores: i) Tipo de carbón activado (C, M, S, W); ii) condiciones en las cuales se lleva a cabo la irradiación. Los resultados obtenidos en este test estadístico muestran que las variaciones observadas en el contenido en oxígeno, son independientes del carbón considerado pero no así, de las condiciones en las que se lleva a cabo la irradiación (P-valor = 0.038, para las condiciones de irradiación, por tanto, estadísticamente significativo).

Así, cuando se irradian los carbones activados a pH=12.5 y en presencia del anión nitrato ($[\text{NO}_3^-]=1000 \text{ mg L}^{-1}$), se observa, en todos los casos, que aumenta el contenido en oxígeno superficial, siendo este incremento más acusado en el caso del carbón activado S en el que se aumenta en un 489.3% con respecto al contenido de partida. Por tanto, estas condiciones de irradiación permiten obtener carbones activados con un alto contenido en oxígeno superficial.

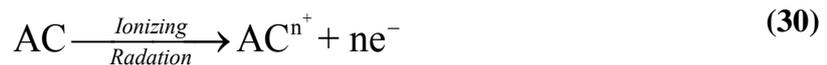
En los carbones irradiados en presencia de agua, la radiación gamma, además de interaccionar con el propio carbón, interaccionará con las moléculas de agua dando lugar a los procesos esquematizados en las Reacciones 25 a 29 [52, 53]:





Tanto la molécula de agua en su estado excitado como las especies generadas en el proceso radiolítico, pueden interaccionar con la superficie de carbón activado induciendo cambios en los grupos superficiales presentes. Es decir, la especies oxidantes, HO^\bullet , darán lugar a reacciones de oxidación [55], lo que aumentará el contenido en oxígeno superficial, mientras que las especies reductoras, H^\bullet y e^-_{aq} , mediante reacciones de reducción, provocarán un descenso en el contenido de oxígeno superficial [56]. Por todo ello, es necesario determinar cómo se modifica la química superficial de los ACs irradiados en las diferentes condiciones estudiadas.

Por otra parte, los resultados obtenidos para los carbones irradiados en ausencia de agua indican que éstos se oxidan, aumentando su contenido en oxígeno con respecto al material de partida en un 14.0%, 40.4%, 24.6% y 52.0% para W, C, M y S, respectivamente. Para explicar este resultado, se debe considerar el proceso de interacción de la radiación ionizante con la materia y, en particular, el efecto Compton mediante el que se producirán, sobre lo superficie del carbón activado, iones positivos y electrones libres sobre los que puede reaccionar el oxígeno presente en el medio irradiación. Este mecanismo se puede representar de forma general por las Reacciones 30-32, reacciones de oxidación que serían las responsables del incremento del oxígeno superficial determinado.



En cuanto a los carbones irradiados a pH=1.0 y en presencia de 1000 mg L⁻¹ de Cl⁻, se observa un comportamiento dispar, en el que los carbones W y M aumentan su contenido en oxígeno en un 42,39% y 71,72%, respectivamente, mientras que en los carbones S y C disminuye en un 14.15% y 7.9%, respectivamente. Los carbones activados que disminuyen el contenido en de oxígeno superficial son aquellos que poseen un mayor porcentaje de cenizas y de oxígeno total.

Además, se obtuvieron los espectros XPS de alta resolución para el C1s y O1s (Tabla 7 y 8), deconvolucionando los picos de acuerdo con las energías de enlaces mostradas en la Tabla 2, para cada uno de los diferentes carbones obtenidos. En la Figura 2, se muestra a modo de ejemplo, el espectro de alta resolución del C1s y del O1s, así como la deconvolución en función de las diferentes energías de enlaces consideradas, para el carbón activado W, irradiado a una dosis total de 25 kGy, en agua ultrapura.

Tabla 7. Resultados XPS: deconvolución de picos de C1s de los espectros XPS para los carbones originales e irradiados.

	Picos* (at%)						
	1	2	3	4	5	6	7
W	30.71	36.88	11.83	8.38	4.47	4.67	3.06
W-A	50.30	18.81	11.88	6.65	3.76	5.04	3.57
W-0	45.62	19.98	16.54	6.57	3.87	3.91	3.52
W-H[•]	53.57	16.29	13.84	5.92	3.91	3.48	2.99
W-e⁻_{aq}	56.57	8.20	17.39	6.14	4.15	4.56	3.99
W-HO[•]	50.29	13.99	18.75	5.94	4.48	3.37	3.19
C	33.03	30.32	18.14	6.99	4.93	4.82	1.78
C-A	36.94	26.09	17.46	6.43	3.98	5.33	3.78
C-0	36.19	27.62	16.49	6.67	4.49	5.01	3.54
C-H[•]	39.68	26.10	16.97	6.20	4.37	4.76	1.92
C-e⁻_{aq}	38.13	27.67	16.66	6.69	4.29	4.67	1.89
C-HO[•]	35.49	28.50	17.57	6.92	5.21	4.70	1.90

* Espectro calibrado mediante la referencia C1s (284.5 eV). Picos: 1, Enlace C-C con hibridación sp²; 2, Enlace C-C de los planos grafénicos con hibridación sp³, C-H; 3, Enlace simple C-O (Alcohol, ether, fenol y queto-enol); 4, Enlace doble C=O (Carbonilo, quinonas y quetonas); 5, Enlace O-C=O en ácidos carboxílicos y anhídridos; 6, Transiciones π - π *; 7, Plasmon.

Tabla 7 (continuación). Resultados XPS: deconvolución de picos de C1s de los espectros XPS para los carbones originales e irradiados.

	Picos* (at%)						
	1	2	3	4	5	6	7
M	22.97	35.22	21.56	7.95	3.32	6.67	2.30
M-A	51.50	13.64	12.63	9.15	4.10	5.00	3.98
M-0	51.25	15.14	12.12	9.36	3.85	4.54	3.73
M-H[•]	38.04	9.79	29.84	10.22	3.94	5.37	2.80
M-e⁻_{aq}	40.73	16.43	21.84	8.94	3.70	5.87	2.50
M-HO[•]	44.36	13.01	22.32	8.50	3.55	5.79	2.46
S	26.73	34.62	14.18	8.97	5.97	4.53	5.00
S-A	42.63	20.17	14.12	8.29	5.23	4.47	5.10
S-0	46.81	18.28	14.78	7.33	4.59	4.74	3.47
S-H[•]	36.12	18.26	28.95	8.18	4.08	2.42	1.90
S-e⁻_{aq}	35.16	17.19	24.71	13.09	5.62	2.82	1.41
S-HO[•]	38.60	20.58	18.33	12.42	5.38	3.75	0.94

* Espectro calibrado mediante la referencia C1s (284.5 eV). Picos: 1, Enlace C-C con hibridación sp²; 2, Enlace C-C de los planos grafénicos con hibridación sp³, C-H; 3, Enlace simple C-O (Alcohol, ether, fenol y queto-enol); 4, Enlace doble C=O (Carbonilo, quinonas y quetonas); 5, Enlace O-C=O en ácidos carboxílicos y anhídridos; 6, Transiciones π-π*; 7, Plasmon.

Tabla 8. Resultados XPS: deconvolución de picos de O1s de los espectros XPS para los carbones originales e irradiados.

	Picos (at%)						
	1	2	3	4	5	6	7
W	31.95	21.27	24.36	11.15	6.07	2.69	2.52
W-A	25.93	21.97	24.36	14.69	6.19	4.10	2.76
W-0	31.05	21.50	21.28	14.51	6.07	2.95	2.63
W-H[•]	32.93	23.68	21.91	11.11	4.50	2.84	3.03
W-e⁻_{aq}	31.24	20.20	21.16	14.77	5.69	2.69	4.24
W-HO[•]	33.18	25.42	10.35	21.93	5.97	2.23	0.92
C	21.64	22.27	23.54	15.18	12.69	1.62	3.03
C-A	24.25	23.00	22.00	14.48	11.43	1.99	2.84
C-0	28.92	25.31	20.46	14.13	7.64	1.84	1.70
C-H[•]	26.32	21.78	19.75	18.21	5.63	4.25	4.07
C-e⁻_{aq}	22.15	23.66	17.52	20.55	7.55	4.29	4.29
C-HO[•]	9.6	16.52	21.41	19.62	18.40	10.79	3.66

Picos: 1, C=O en quinonas, grupos carbonilo; 2, Oxígeno del grupo carbonilo (C=O) presente en lactonas, anhídridos, átomo de oxígeno de grupos hidroxilos (-OH); 3, Átomo de oxígeno en lactonas y anhídridos (-C-O-C-); 4, Átomo de oxígeno en grupos

carboxilos (-COOH o COOR); 5, Agua u oxígeno chimisorbidos; 6, Agua fisisorbida; 7, Plasmon.

Tabla 8 (continuación). Resultados XPS: deconvolución de picos de O1s de los espectros XPS para los carbones originales e irradiados.

	Picos (at%)						
	1	2	3	4	5	6	7
M	22.63	22.02	15.50	22.63	9.05	4.21	3.96
M-A	25.63	34.17	15.11	15.24	2.70	2.06	5.10
M-0	37.92	20.42	16.84	13.54	6.89	2.31	2.10
M-H[•]	24.60	25.60	19.95	18.31	6.90	3.04	1.60
M-e⁻_{aq}	22.44	20.81	21.89	17.56	9.91	2.92	4.46
M-HO[•]	24.04	20.10	18.57	21.97	7.81	4.87	2.64
S	39.96	16.46	17.78	12.66	7.16	3.89	2.09
S-A	18.69	26.83	23.36	12.80	11.77	3.24	3.31
S-0	34.93	32.31	18.52	10.03	2.96	1.16	0.09
S-H[•]	22.33	19.54	24.92	19.58	6.59	4.41	2.63
S-e⁻_{aq}	11.80	29.25	17.96	24.55	12.40	3.40	0.64
S-HO[•]	8.56	29.37	22.83	23.74	11.08	3.29	1.14

Picos: 1, C=O en quinonas, grupos carbonilo; 2, Oxígeno del grupo carbonilo (C=O) presente en lactonas, anhídridos, átomo de oxígeno de grupos hidroxilos (-OH); 3, Átomo de oxígeno en lactonas y anhídridos (-C-O-C-); 4, Átomo de oxígeno en grupos carboxilos (-COOH o COOR); 5, Agua u oxígeno chimisorbidos; 6, Agua fisisorbida; 7, Plasmon.

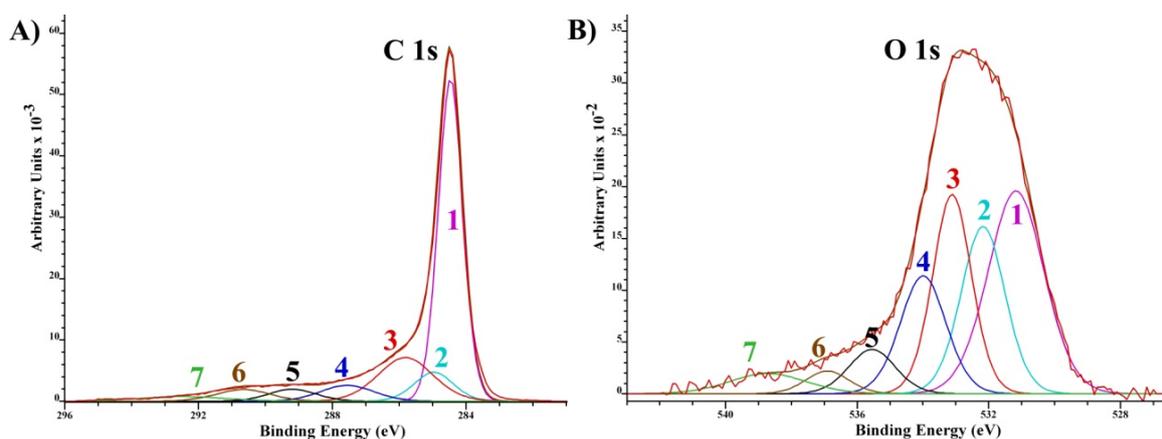


Figura 2. Espectros de alta resolución XPS de C1s (A) y O1s (B) del carbón activado W tras su irradiación a 25kGy en agua ultrapura (W-0).

Sobre los datos obtenidos, tanto para el espectro de alta resolución de C1s como el de O1s, se realizó un análisis de la varianza multifactorial considerando, como variable

respuesta, las diferentes energías de enlace asignadas y, como factores principales, el tipo de carbón activado obtenido tras irradiación y las condiciones de tratamiento. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 9 y 10. Los factores que tienen efecto estadísticamente significativo en la variable dependiente estudiada, $P\text{-value} < 0.05$, se muestran resaltados en ambas tablas.

Tabla 9. Análisis multifactorial de la varianza de los picos deconvolucionados de C1s. Factores principales: A, Tipo de tratamiento y B, Tipo de ACs.

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
<i>Efecto en la variación de sp^2 (Pico 1)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	1.150	5	0.230	4.930	0.0072
B: Tipo de ACs	1.535	3	0.512	10.960	0.0005
RESIDUAL	0.700	15	0.047		
TOTAL	3.385	23			
<i>Efecto en la variación de sp^3 (Pico 2)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	0.659	5	0.132	9.320	0.0003
B: Tipo de ACs	0.678	3	0.226	15.990	0.0001
RESIDUAL	0.212	15	0.014		
TOTAL	1.549	23			
<i>Efecto en la variación de COR (Pico 3)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	0.779	5	0.156	2.370	0.0898
B: Tipo de ACs	0.846	3	0.282	4.290	0.0225
RESIDUAL	0.987	15	0.066		
TOTAL	2.612	23			
<i>Efecto en la variación de CO (Pico 4)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	0.061	5	0.012	0.440	0.8160
B: Tipo de ACs	0.433	3	0.144	5.160	0.0119
RESIDUAL	0.420	15	0.028		
TOTAL	0.914	23			
<i>Efecto en la variación de COOR (Pico 5)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	0.032	5	0.006	0.700	0.6309
B: Tipo de ACs	0.243	3	0.081	8.840	0.0013
RESIDUAL	0.137	15	0.009		
TOTAL	0.413	23			

Tabla 9 (continuación). Análisis multifactorial de la varianza de los picos deconvolucionados de C1s. Factores principales: A, Tipo de tratamiento y B, Tipo de ACs.

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
<i>Efecto en la variación de π-π^* (Pico 6)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	0.143	5	0.028	1.650	0.2085
B: Tipo de ACs	0.128	3	0.042	2.450	0.1033
RESIDUAL	0.260	15	0.017		
TOTAL	0.530	23			
<i>Efecto en la variación de Plasmon (Pico 7)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	1.626	5	0.325	5.380	0.0050
B: Tipo de ACs	2.250	3	0.750	12.42	0.0002
RESIDUAL	0.906	15	0.060		
TOTAL	4.782	23			

Tabla 10. Análisis multifactorial de la varianza de los picos deconvolucionados de O1s. Factores principales: A, Tipo de tratamiento y B, Tipo de ACs.

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
<i>Efecto en la variación de los grupos quinona (C=O) (Pico 1)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	0.637	5	0.127	2.720	0.0610
B: Tipo de ACs	1.160	3	0.387	8.240	0.0018
RESIDUAL	0.704	15	0.047		
TOTAL	2.501	23			
<i>Efecto en la variación de los grupos C=O (Pico 2)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	0.244	5	0.049	0.800	0.5640
B: Tipo de ACs	1.220	3	0.406	6.710	0.0043
RESIDUAL	0.909	15	0.061		
TOTAL	2.372	23			
<i>Efecto en la variación de los grupos C-O-C (Pico 3)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	0.065	5	0.013	0.39	0.8508
B: Tipo de ACs	0.560	3	0.186	5.520	0.0093
RESIDUAL	0.507	15	0.0338		
TOTAL	1.131	23			

Tabla 10 (continuación). Análisis multifactorial de la varianza de los picos deconvolucionados de O1s. Factores principales: A, Tipo de tratamiento y B, Tipo de ACs.

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
<i>Efecto en la variación de los grupos carboxilo (Pico 4)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	1.157	5	0.231	3.570	0.0252
B: Tipo de ACs	1.156	3	0.385	5.940	0.0071
RESIDUAL	0.973	15	0.065		
TOTAL	3.286	23			
<i>Efecto en la variación de O₂ quimisorbido (Pico 5)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	0.840	5	0.168	1.560	0.230
B: Tipo de ACs	0.628	3	0.209	1.950	0.1650
RESIDUAL	1.612	15	0.107		
TOTAL	3.080	23			
<i>Efecto en la variación de H₂O fisisorbida (Pico 6)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	6.433	5	1.286	1.090	0.4038
B: Tipo de ACs	12.660	3	4.220	3.590	0.0391
RESIDUAL	17.646	15	1.176		
TOTAL	36.739	23			
<i>Efecto en la variación de Plasmon (Pico 7)</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	1.403	5	0.281	1.790	0.1761
B: Tipo de ACs	0.408	3	0.136	0.870	0.4804
RESIDUAL	2.356	15	0.157		
TOTAL	4.167	23			

En cuanto a los resultados del análisis estadístico obtenido para el espectro de alta resolución del C1s, se puede afirmar que: i) Las variaciones observadas en la variación del porcentaje de sp², sp³ y el shake up (Plasmon) dependen tanto del carbón activado considerado como de las condiciones en las cuales se lleva a cabo la irradiación; y ii) Las variaciones observadas en los grupos COR, CO y COOR depende únicamente del carbón activado de partida, siendo independiente de las condiciones de irradiación. También se estudió, mediante el coeficiente de correlación de Pearson, si existía

correlación en la variación de los diferentes grupos considerados y el grado de asociación de la misma (Tabla 11).

Tabla 11. Resultados del coeficiente de correlación de Pearson para la variación de los diferentes grupos químicos, procedentes de los espectros de alta resolución de los picos de C1s deconvolucionados. Los valores designados en cada una de las celdas de la tabla, se corresponden con: valor de coeficiente de correlación de Pearson, tamaño muestral y P-valor.

	CO	COOR	COR	sp ²	sp ³	Tratamiento	Tipo ACs
CO		0.4793 (24) 0.0178	-0.0372 (24) 0.8631	0.0405 (24) 0.8509	-0.0355 (24) 0.8692	0.1431 (24) 0.5047	0.3141 (24) 0.1350
COOR	0.4793 (24) 0.0178		-0.4355 (24) 0.0334	0.3617 (24) 0.0824	-0.1742 (24) 0.4155	0.0316 (24) 0.8834	0.2387 (24) 0.2612
COR	-0.0372 (24) 0.8631	-0.4355 (24) 0.0334		-0.1214 (24) 0.5720	-0.3357 (24) 0.1087	0.3990 (24) 0.0534	-0.4682 (24) 0.0210
sp²	0.0405 (24) 0.8509	0.3617 (24) 0.0824	-0.1214 (24) 0.5720		-0.8713 (24) 0.0000	0.2680 (24) 0.2055	-0.2853 (24) 0.1766
sp³	-0.0355 (24) 0.8692	-0.1742 (24) 0.4155	-0.3357 (24) 0.1087	-0.8713 (24) 0.0000		-0.4619 (24) 0.0231	0.4679 (24) 0.0211
Tratamiento	0.1431 (24) 0.5047	0.0316 (24) 0.8834	0.3990 (24) 0.0534	0.2680 (24) 0.2055	-0.4619 (24) 0.0231		0.0000 (24) 1.0000
Type ACs	0.3141 (24) 0.1350	0.2387 (24) 0.2612	-0.4682 (24) 0.0210	-0.2853 (24) 0.1766	0.4679 (24) 0.0211	0.0000 (24) 1.0000	

La Tabla 11 muestra los coeficientes de correlación de Pearson para cada una de las parejas de variables consideradas. Este coeficiente de correlación puede tomar valores entre -1 y +1 y dicho valor cuanto más cerca se encuentre de la unidad, mayor será la

relación entre las variables estudiadas. Entre paréntesis, se muestran el número de datos considerados para determinar el valor de dicho estadístico. El tercer número de la tabla indica el P-valor, resaltado en negrita cuando la relación es estadísticamente significativa. Las siguientes parejas de variables muestran un P-valor inferior a 0.05 y por tanto, dicha relación se considera significativa: a) CO y COOR; b) COOR y COR; c) COR y Tipo ACs; d) sp^2 y sp^3 ; e) sp^3 y Tratamiento; f) sp^3 y Tipo ACs.

Los resultados obtenidos muestran que: i) El proceso de irradiación induce una reducción el porcentaje de átomos de carbono superficiales con hibridación sp^3 ; ii) La variación que experimentan los carbonos con hibridación sp^2 y sp^3 está relacionada, de manera que tras la irradiación en los carbonos activados se incrementa el número de carbonos con hibridación sp^2 disminuyendo los que poseen hibridación sp^3 , es decir, los carbonos activados sufren un proceso de grafitización. Este resultado es análogo al obtenido por otros investigadores quienes, al irradiar películas de carbono amorfo [57, 58] o grafeno [59], observaron un aumento en la hibridación sp^2 ; iii) El incremento en el grupo superficiales oxigenados del tipo CO, conlleva un aumento en los grupos superficiales tipo COOR; iv) Un aumento en los grupos superficiales COOR, da lugar a un descenso en los grupos COR y viceversa.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos para el espectro de alta resolución del O1s muestra que la variación de los grupos carboxílicos (Pico 4) depende tanto del carbón considerado como de las condiciones en las que se lleva a cabo la irradiación. Para los Picos 1, 2, 3 y 6, las variaciones observadas dependen sólo del carbón activado considerado. Además, mediante el coeficiente de correlación de Pearson (Tabla 12), se determinó que las condiciones de irradiación influían en los grupos carboxílicos superficiales, de manera que al aumentar el pH del medio se incrementaba el porcentaje total determinado.

El valor resaltado en negrita se corresponde con el P-valor que indica que la relación es estadísticamente significativa. Las siguientes parejas de variables muestran un P-valor inferior a 0.05 y por tanto, dicha relación se considera significativa: i) Tratamiento y Pico 4 (Grupo carboxilo); ii) Pico 1 (C=O, Quinona) and Pico 2 (C=O, Esther y grupos carbonilo en lactonas, anhídridos y átomos de oxígeno en grupos hidroxilo); iii) Pico 1 y Pico 4.

Tabla 12. Resultados del coeficiente de correlación de Pearson para la variación de los diferentes grupos químicos, procedentes de los espectros de alta resolución de los picos de O1s deconvolucionados. Los valores designados en cada una de las celdas de la tabla, se corresponden con: valor de coeficiente de correlación de Pearson, tamaño muestral y P-valor.

	Tratamiento	Tipo ACs	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Tratamiento		0.0000	-0.2987	0.0401	-0.0520	0.5199
		(24)	(24)	(24)	(24)	(24)
		1.0000	0.1562	0.8524	0.8094	0.0092
Tipo ACs	0.0000		0.2580	-0.2307	0.0513	-0.3457
	(24)		(24)	(24)	(24)	(24)
	1.0000		0.2236	0.2780	0.8119	0.0980
Pico 1	-0.2987	0.2580		-0.4882	-0.3127	-0.6375
	(24)	(24)		(24)	(24)	(24)
	0.1562	0.2236		0.0155	0.1368	0.0008
Pico 2	0.0401	-0.2307	-0.4882		0.2070	0.2350
	(24)	(24)	(24)		(24)	(24)
	0.8524	0.2780	0.0155		0.3317	0.2691
Pico 3	-0.0520	0.0513	-0.3127	0.2070		-0.2785
	(24)	(24)	(24)	(24)		(24)
	0.8094	0.8119	0.1368	0.3317		0.1876
Pico 4	0.5199	-0.3457	-0.6375	0.2350	-0.2785	
	(24)	(24)	(24)	(24)	(24)	
	0.0092	0.0980	0.0008	0.2691	0.1876	

Picos: 1, C=O en quinonas, grupos carbonilo; 2, Oxígeno del grupo carbonilo (C=O) presente en lactonas, anhídridos, átomo de oxígeno de grupos hidroxilos (-OH); 3, Átomo de oxígeno en lactonas y anhídridos (-C-O-C-); 4, Átomo de oxígeno en grupos carboxilos (-COOH o COOR);

3.1.3- pH_{PZC} y acidez y basicidad total

En la Tabla 13, se muestran los valores determinados para pH_{PZC} , acidez total y basicidad total de los carbones activados comerciales, así como de los carbones activados irradiados en las diferentes condiciones.

Tabla 13. Valores determinados para pH_{PZC} , acidez total y basicidad total.

	pH_{PZC}	Grupos ácidos ^{a)} ($\mu\text{eq g}^{-1}$)	Grupos básicos ^{b)} ($\mu\text{eq g}^{-1}$)
W	8.4 ± 0.2	188	403
W-A	9.2 ± 0.2	88	622
W-0	7.1 ± 0.1	128	340
W-H[•]	4.7 ± 0.1	448	186
W-e⁻_{aq}	9.1 ± 0.2	100	558
W-HO[•]	9.6 ± 0.1	50	688
C	7.5 ± 0.2	240	409
C-A	8.7 ± 0.2	107	657
C-0	7.7 ± 0.2	246	462
C-H[•]	3.1 ± 0.2	488	158
C-e⁻_{aq}	7.2 ± 0.2	166	467
C-HO[•]	7.7 ± 0.2	226	500
M	10.0 ± 0.2	72	650
M-A	10.7 ± 0.2	90	736
M-0	9.3 ± 0.1	105	468
M-H[•]	4.2 ± 0.2	453	150
M-e⁻_{aq}	8.4 ± 0.2	68	389
M-HO[•]	9.0 ± 0.2	48	431
S	10.7 ± 0.1	108	1857
S-A	11.9 ± 0.2	48	2376
S-0	10.0 ± 0.2	87	1052
S-H[•]	4.4 ± 0.2	333	433
S-e⁻_{aq}	9.9 ± 0.2	68	968
S-HO[•]	10.1 ± 0.2	88	1331

^{a)}Determinado por neutralización con NaOH (0.05N) ^{b)}Determinado por neutralización con HCl (0.05N).

El análisis estadístico de las variaciones observadas en los valores que toman pH_{PZC} y la acidez y basicidad total (Tabla 14), muestra que éstas dependen tanto del AC irradiado como de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de irradiación.

Tabla 14. Análisis multifactorial de la varianza par alas variaciones en pH_{PZC}, grupos ácidos y grupos básicos. Factores principales: A, Tipo de tratamiento (Tratamiento) y B, Tipo ACs.

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
<i>Variación en pH_{PZC}</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	85.699	5	17.140	22.79	0.0000
B: Tipo de ACs	20.430	3	6.810	9.060	0.0005
RESIDUAL	11.279	15	0.752		
TOTAL	117.408	23			
<i>Variación en grupos ácidos</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	3.334×10 ⁵	5	6.868×10 ⁴	46.330	0.0000
B: Tipo de ACs	5.365×10 ⁴	3	1.788×10 ⁴	12.060	0.0003
RESIDUAL	2.223×10 ⁴	15	1.482×10 ³		
TOTAL	4.193×10 ⁴	23			
<i>Variación en grupos básicos</i>					
Factores principales					
A: Tratamiento	1.672×10 ⁶	5	3.344×10 ⁵	4.060	0.0157
B: Tipo de ACs	3.460×10 ⁶	3	1.153×10 ⁶	13.990	0.0001
RESIDUAL	1.236×10 ⁶	15	8.242×10 ⁵		
TOTAL	6.370×10 ⁶	23			

También se ha calculado el coeficiente de correlación de Pearson para determinar cómo se relacionan las tres variables, pH_{PZC}, acidez total y basicidad total (Tabla 15) entre sí. Como era de esperar, un aumento en los grupos ácidos totales presentes en la superficie de los carbones activados, provoca un descenso en el pH_{PZC} y en los grupos básicos totales. Finalmente, hay que destacar que cuando se irradian los ACs a pH=1.0, sieneod la especie radicalaria predominante el radical hidrógeno, siempre se produce un descenso en el valor del pH_{PZC}, obteniéndose, para los cuatro carbones activados comerciales, carbones ácidos. También, es de reseñar, que cuando los cuatro carbones activados comerciales se irradian en ausencia de agua se obtienen carbones activados en los que el pH_{PZC} es mayor al de partida y se incrementan los grupos básicos presentes en la superficie.

Tabla 15. Coeficiente de correlación de Pearson que relaciona los parámetros: pH_{PZC} , grupos ácidos y grupos básicos.

	pH_{PZC}	Grupos ácidos	Grupos básicos
pH_{PZC}		-0.9034 (24) 0.0000	0.6894 (24) 0.0002
Grupos ácidos	-0.9034 (24) 0.0000		-0.5118 (24) 0.0106
Grupos básicos	0.6894 (24) 0.0002	-0.5118 (24) 0.0106	

El valor resaltado en negrita se corresponde con el P-valor que indica que la relación es estadísticamente significativa. Las siguientes parejas de variables muestran un P-valor inferior a 0.05 y por tanto, dicha relación se considera significativa: i) Grupos ácidos y grupos básicos; ii) Grupos ácidos y pH_{PZC} ; y iii) Grupos básicos y pH_{PZC} .

3.1.4- Propiedades texturales de los carbones activados originales y de los irradiados

Como es sabido, la naturaleza y concentración de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados pueden ser modificados mediante el empleo de tratamientos químicos, térmicos, empleo de microondas, etc. Así, mediante tratamiento ácido es posible oxidar la superficie de carbón, incremento sus propiedades ácidas, eliminando los elementos minerales presentes, lo que implica un descenso en la hidrofobicidad, el área superficial y la microporosidad [10, 12]. El tratamiento oxidante con peróxido de hidrógeno da lugar a un descenso en el área superficial, manteniéndose la microporosidad [60]; el tratamiento con ozono induce un descenso en el área superficial y en el volumen de microporos, incrementando la superficie externa [14]; el uso de microondas en la modificación de fibras de carbón activado, afecta a la porosidad, disminuyendo el volumen de microporos y su tamaño [61]; los tratamientos mediante el uso de plasma en oxígeno, provocan un descenso en el área superficial [62]. Todos estos tratamientos tienen en común que, además de modificar la química superficial, las propiedades texturales de los materiales se ven alteradas. Por ello, se

estudió las propiedades texturales (S_{BET} , V_{T} (N_2), D_{P} (N_2), V_0 (N_2), V_0 (CO_2) de los carbones comerciales y de los carbones irradiados en ausencia de agua y en presencia de agua ultrapura, mostrándose los resultados obtenidos en la Tabla 16. Dichos resultados indican que el valor del área superficial, S_{BET} , no se modifica para los carbones W, C y M, mientras que para el carbón S se modifica levemente, no así su volumen de microporos, cuyas pequeñas variaciones se pueden atribuir a errores de índole experimental. Por tanto, mediante el uso de las radiaciones ionizantes es posible inducir cambios en la química superficial sin que se vean alteradas sus propiedades texturales.

Tabla 11. Características físicas y químicas de los carbones activados.

ACs	$S_{\text{BET}}^{\text{a)}$ (N_2) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{T}}^{\text{b)}$ (N_2) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{P}}^{\text{c)}$ (N_2) (nm)	$V_0^{\text{d)}$ (N_2) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{Ext}}^{\text{d)}$ (N_2) (nm)	$V_0^{\text{e)}$ (CO_2) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{0\text{N}_2}/V_{0\text{CO}_2}$
W	815	0.40	1.97	0.35	20.39	0.26	1.36
W-A	798	0.39	1.97	0.35	23.06	0.25	1.40
W-0	794	0.39	1.97	0.35	20.14	0.24	1.43
C	1294	0.65	2.02	0.55	82.68	0.34	1.60
C-A	1256	0.64	2.03	0.54	71.97	0.33	1.65
C-0	1248	0.63	2.04	0.53	73.78	0.33	1.62
M	1302	0.66	2.02	0.55	84.00	0.39	1.41
M-A	1286	0.64	1.99	0.54	75.54	0.38	1.43
M-0	1278	0.63	1.97	0.54	71.16	0.38	1.44
S	1143	0.57	2.02	0.49	53.84	0.29	1.68
S-A	1049	0.52	2.00	0.45	47.48	0.27	1.67
S-0	1031	0.52	2.03	0.44	53.22	0.28	1.66

^{a)}Área superficial determinada por isotermas de adsorción de N_2 a 77K. ^{b)}Volumen total de poros calculado para $p/p_0 = 0.99$; ^{c)}Anchura media de poros determinada para un modelo cilíndrico. ^{d)}Superficie externa y volumen de microporos determinados por el método t. ^{e)}Superficie de microporos. ^{e)}Volumen de microporos determinados por isotermas de CO_2 a 273K mediante Dubinin-Radushkevich.

3.2- Propiedades ópticas de los carbones activados

Una forma usual de estudiar las propiedades electrónicas de los materiales es mediante la obtención de los espectros de reflectancia difusa (DRS), a partir de los cuales, como veremos a continuación, es posible determinar la energía de banda prohibida del material (band gap, E_g) [58, 63-65].

Las propiedades ópticas de los diferentes ACs considerados, antes y después de ser irradiados, se estudiaron obteniendo los correspondientes espectros de reflectancia difusa para cada uno de ellos. A modo de ejemplo, en la Figura 3 se muestran los DRS obtenidos para el carbón activado original Witco (W), irradiado al aire (W-A) y en agua ultrapura (W-0), observándose diferencias significativas en los espectros DRS obtenidos de los materiales irradiados con respecto al material original. Estas variaciones pueden atribuirse a los cambios en los grupos superficiales sufridos por los ACs tras ser irradiados, como se ha visto anteriormente (Tablas 5, 7 y 8).

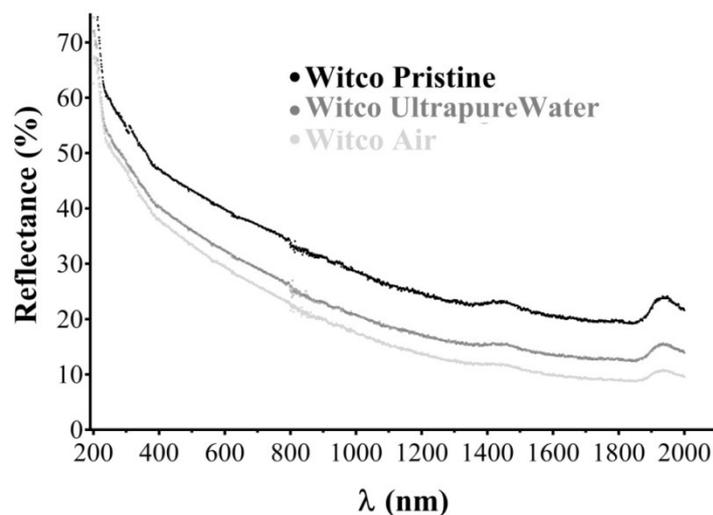


Figura 3. Espectros DRS obtenidos para W, W-A y W-0.

Liang, S. et al, 2005 demuestra que la irradiación de películas formadas por carbonos amorfos en disposición tetraédrica, con haces de electrones de 100 ó 200 keV da lugar a un aumento de la hibridación sp^2 de carbono, favoreciendo la aparición de estructuras tipo grafito [66]. Por otro lado, Felix Börrnert et al 2012 induce hibridación sp^2 mediante irradiación con acelerador de electrones sobre películas de carbono amorfo soportadas sobre láminas de grafeno o sobre membranas hexagonales de nitrito de boro;

el proceso de grafitización se ve alterado como consecuencia del material de soporte, incrementándose la hibridación sp^2 [57].

Como es sabido, en los materiales carbonosos, la hibridación sp^3 determina las propiedades mecánicas, mientras que la hibridación sp^2 controla las propiedades ópticas. Por ello, si observamos los datos mostrados en la Tabla 7 para el porcentaje de carbonos que poseen hibridación sp^2 , podemos ver que, en todos los casos, dicho porcentaje se incrementa con respecto al carbón activado original; estos resultados coinciden con los obtenidos para el carbón irradiado mediante acelerador de electrones. Además, en todos los ACs irradiados, la relación sp^3/sp^2 disminuye con respecto al carbón activado original, tal y como se muestra en la Figura 4.

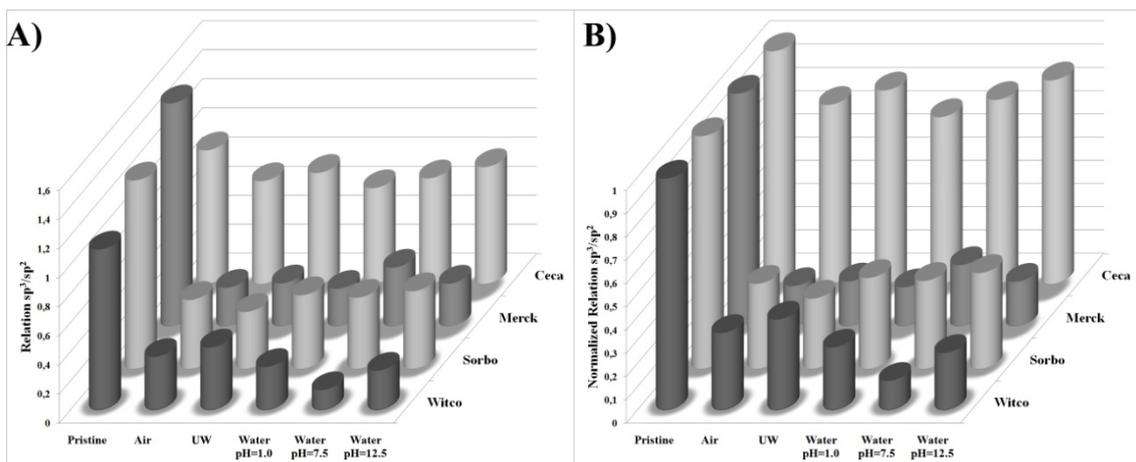


Figura 4. A, Variación de la relación sp^3/sp^2 en función del tratamiento y del tipo de carbón. B, Valores normalizados de la relación sp^3/sp^2 con respecto al carbón activado original.

Como es sabido, las medidas de reflectancia están constituidas por dos componentes: la componente especular y la componente difusa. De ellas, únicamente la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra. Para el análisis de la reflectancia difusa se emplea la teoría de Kubelka-Munk [67]. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante, sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión de forma que la radiación reflejada puede definirse en función de las constantes de absorción (k) y dispersión (s), tal y como se muestra en la Ecuación 33.

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{S} \quad (33)$$

Donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk que corresponde a la absorbancia, R_∞ es la reflectancia de una muestra con un espesor infinito con respecto a un estándar (sulfato de bario) para cada longitud de onda medida, K es el coeficiente de absorción, y S es el coeficiente de dispersión. Si suponemos que la dispersión del material es constante para el rango de longitud de onda que se está midiendo, entonces la Ecuación 33 depende sólo del coeficiente de absorción, convirtiendo la reflectancia en el coeficiente de absorción equivalente, α (Ecuación 34).

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \alpha \quad (34)$$

Para diferentes mecanismos de transición, se ha demostrado que, en el proceso de absorción, la energía de los fotones incidentes y la energía de la banda prohibida (E_g) del material, guardan la siguiente relación [68, 69]:

$$\alpha \times h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (35)$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, h es la constante de Planck ($4.136 \times 10^{-15} \text{ eV s}^{-1}$), C es una constante de ajuste del modelo, $h\nu$ es la energía del fotón (eV), E_g es la energía de banda prohibida (eV), y n es la constante que determina el tipo de transición óptica, con valores de $n=2$ para transiciones indirectas permitidas, $n=3$ para transiciones indirectas prohibidas, $n=1/2$ para transiciones directas permitidas, $n=3/2$ para transiciones directas prohibidas. Si sustituimos la Ecuación 34 en la 35, obtenemos la Ecuación 36:

$$(F(R) \times h\nu)^{\frac{1}{n}} = C(h\nu - E_g) \quad (36)$$

Por tanto, a partir de la ecuación anterior, representado $(F(R) \times h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs $h\nu$, es posible determinar la energía de banda prohibida. Existe controversia a la hora de determinar el

valor de E_g , tanto en el valor asignado a n , como en la forma de calcular el band gap, tal y como muestra López, R. et al, 2012, en su estudio comparativo [67]. Algunos autores utilizan $n=2$ para las transiciones indirectas permitidas o $n=1/2$ para las transiciones directas permitidas [69-71]; otros autores emplean $n=2$ para las transiciones directas y $n=1/2$, para las transiciones indirectas [72, 73]. En nuestro caso, para obtener E_g , se ha representado $(F(R) \times h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs $h\nu$, considerando $n=1/2$ para las transiciones directas permitidas [69, 71, 74, 75]. Por otra parte, para minimizar el error de ajuste, se ha realizado un doble ajuste lineal, y el valor de E_g se ha determinado como el punto de corte de ambas rectas, tal y como propone Chan, G. H., et al 2006 [76]. A modo de ejemplo, en la Figura 5, se muestra la determinación de E_g para el carbón activado Witco.

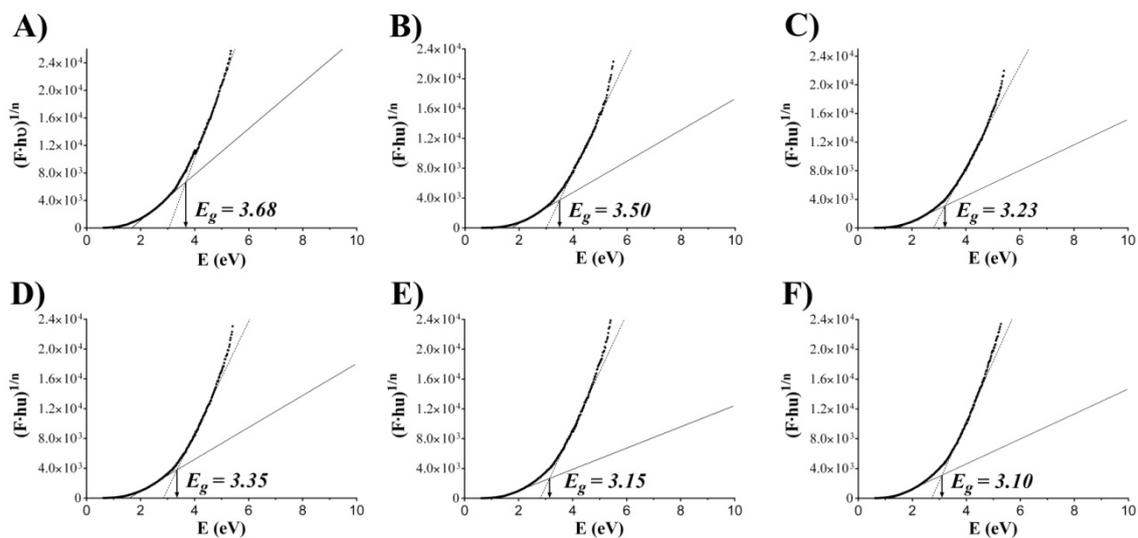


Figura 5. Energía de la banda prohibida determinada para la serie Witco. A) AC W; B) AC W-A; C) AC W-0; D) AC W-H $^{\bullet}$. E) AC W-e $^{-}_{aq}$; F) AC W-HO $^{\bullet}$.

En la Tabla 17, se recogen los valores de E_g determinados para cada uno de los carbones activados estudiados. Los resultados muestran un descenso en la energía E_g con respecto al carbón activado original.

Tabla 12. Valores de E_g (eV) determinados para cada uno de los carbones activados.

Tratamiento	Serie Ceca	Serie Merck	Serie Sorbo	Serie Witco
	$E_g \pm SD$ (eV)			
AC original	3.65 ± 0.06	3.50 ± 0.04	3.58 ± 0.04	3.68 ± 0.04
Air	3.25 ± 0.04	3.15 ± 0.04	3.28 ± 0.04	3.50 ± 0.04
Agua ultrapura	3.04 ± 0.04	3.33 ± 0.04	2.98 ± 0.04	3.23 ± 0.04
Agua pH=1.0	3.36 ± 0.04	3.13 ± 0.04	3.63 ± 0.04	3.35 ± 0.04
Agua pH=7.5.	3.14 ± 0.04	3.20 ± 0.04	3.16 ± 0.04	3.15 ± 0.04
Agua pH=12.0	3.00 ± 0.04	3.23 ± 0.04	2.92 ± 0.04	3.10 ± 0.04

El band gap está determinado por la ordenación y distorsión de los orbitales π en los sitios con hibridación sp^2 , y la ordenación de los sitios sp^2 depende de la fracción de los átomos de carbono con hibridación sp^3 [77]. Por ello, mediante el coeficiente de correlación de Pearson, se estudió si existía relación entre los valores de E_g y la relación sp^3/sp^2 . Los resultados obtenidos para dicho test se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Valores del coeficiente de correlación de Pearson para la relación $E_g - sp^3/sp^2$.

	Relación sp^3/sp^2	E_g
Relación sp^3/sp^2		0.5135
		(24)
		0.0103
E_g	0.5135	
	(24)	
	0.0103	

Los valores obtenidos para el coeficiente de correlación de Pearson mostrados en la tabla anterior, indican que existe correlación positiva, entre relación sp^3/sp^2 y E_g (P-valor < 0.05 , $r = 0.4823$), lo que significa que un aumento de la hibridación sp^2 conlleva un descenso en el valor de E_g . Estos resultados son análogos a los obtenidos para carbón amorfo por McCulloch, D. G. et al. 2000 [78] quienes, mediante métodos de simulación, demuestran que un incremento en la hibridación sp^3 da lugar a un aumento en band gap, resultado corroborado por los datos experimentales obtenidos por otros

autores. Roberson, J. analiza, en su revisión, cómo se modifican el band gap en el carbón amorfo en función de las distintas hibridaciones que puede presentar el átomo de carbono (sp^1 , sp^2 y sp^3) [79]; en los diferentes trabajos considerados, se establece que un incremento en la hibridación sp^2 conlleva un descenso en el valor de E_g . Este descenso en el band gap se atribuye a: i) En la hibridación sp^2 , tres electrones se encuentran ocupando un plano con disposición trigonal y el cuarto se encuentra en un orbital sp^2 perpendicular a dicho plano, estableciendo interacciones tipo π con los electrones dispuestos de la misma forma en los átomos vecinos. Esto contribuye a formar bandas de transición intermedias π^* que justificarían el descenso observado en el valor del band gap; ii) Tagliaferro et al, 1999 desarrolló un modelo simple para justificar los niveles transicionales presentes en los carbones amorfos; en dicho modelo, se atribuye un incremento en el band gap cuando desciende el contenido de átomos de carbono con hibridación sp^2 , ya que se produce una disminución en el tamaño de las bandas π y π^* [80]; iii) los carbones amorfos consisten en una mezcla heterogénea de sitios sp^2 y sp^3 . Los orbitales sp^3 incrementan la anchura de los estados σ y σ^* , mientras que los sitios sp^2 poseen una anchura variable que depende de la conformación que adoptan en cada uno de los clusters, controlando las transiciones π - π^* y por tanto, la anchura de la banda prohibida. La matriz de orbitales sp^3 actúa como una barrera entre cada cluster de orbitales sp^2 ; por tanto, la modificación de la distribución de orbitales sp^2 cambia la energía de la banda prohibida [81]; iv) Por otro lado, los sitios sp^2 se asocian con la banda π - π^* que alberga los electrones libres. El incremento en la hibridación sp^2 contribuye a aumentar la banda π - π^* , acercándola a los niveles Fermi y por ello, se modifica la energía asociada a la banda prohibida.

Mediante un análisis multifactorial de la varianza se estudió la influencia del tipo de AC, tipo de tratamiento realizado y el contenido de oxígeno superficial en la variación observada de E_g . Los resultados obtenidos para este análisis (Tabla 19) muestran que la variación de E_g es independiente del tipo de AC considerado y que sí depende de las condiciones de irradiación y del contenido en oxígeno superficial. Así, los P-valor determinados para el contenido en oxígeno superficial y tipo de tratamiento, son inferiores a 0.05.

Tabla 19. Análisis multifactorial de la varianza para la energía de banda prohibida. Factores fundamentales: A, Tipo AC y B, Tipo de Tratamiento (Tratamiento). Cofactor: %O_{1s}.

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrática	F-Ratio	P-Valor
Cofactor					
%O _{1s}	0.243972	1	0.243972	10.64	0.0057
Factores principales					
A:Tipo AC	0.0816864	3	0.0272288	1.19	0.3503
B:Tratamiento	0.523514	5	0.104703	4.56	0.0112
RESIDUAL	0.321124	14	0.0229374		
TOTAL	1.1703	23			

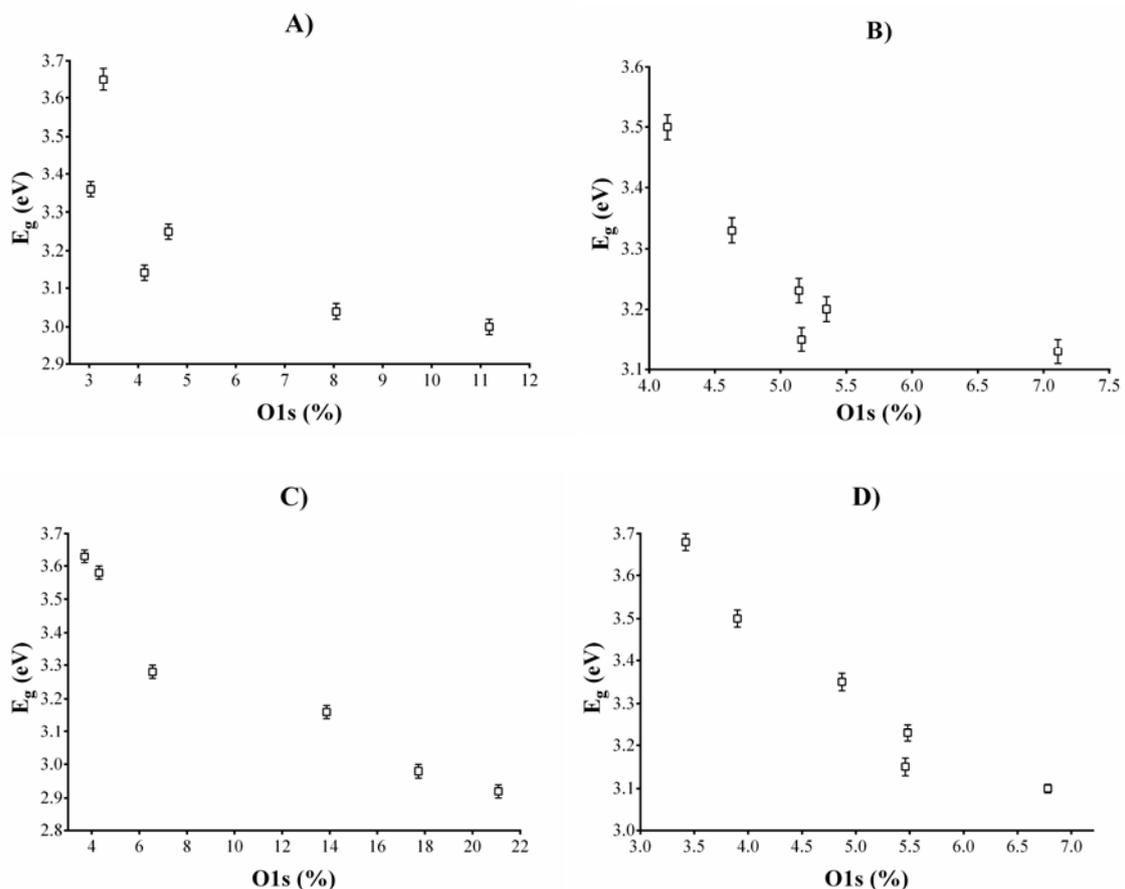
Además, al estudiar la influencia del oxígeno superficial en la variación del band gap, se obtiene que éste influye en dicha variación, P-value= 0.0057 (Tabla 19).

Puesto que los valores determinados para E_g no se ajustan a una distribución normal, fue necesario aplicar la prueba no paramétrica denominada como coeficiente de correlación por rangos de Spearman, para estudiar el grado de asociación existente entre el valor E_g y el contenido en oxígeno superficial (Tabla 20). Este test estadístico adopta valores entre -1 y +1, de forma que cuanto más cerca esté del valor 1, mayor será el grado de asociación entre las dos variables estudiadas. Los resultados obtenidos indican la existencia de una fuerte asociación entre el contenido en oxígeno superficial y el valor de E_g con un valor del estadístico de Spearman de -0.85, indicando que un aumento en el contenido en oxígeno superficial conlleva un descenso en el valor de E_g . Los valores de la Tabla 20 mostrados entre paréntesis, se corresponden con el número de parejas de valores consideradas; el tercer valor, indica el P-valor correspondiente a la relación existente entre las dos variables.

Tabla 20. Resultados del coeficiente de correlación de Spearman para la relación E_g – %O1s (Oxígeno superficial).

	O 1s (%)	E_g
O 1s (%)		-0.8484 (24) 0.0000
E_g	-0.8484 (24) 0.0000	

Este comportamiento es el mismo para las cuatro series de carbones consideradas, tal y como se muestra en la Figura 6, ya que los grupos oxigenados superficiales influyen en la densidad electrónica de las capas gráficas, como es el caso de los grupos fenólicos que liberan electrones [82, 83], lo que explicaría que disminuyera el valor de E_g con el aumento del contenido en oxígeno superficial.

**Figura 6.** Variación del valor E_g en función del contenido en oxígeno superficial. A) Serie Ceca; B) Serie Merck; C) Serie Sorbo; D) Serie Witco.

4. CONCLUSIONES

La interacción de la radiación gamma con los carbones activados permite modificar su química superficial sin que se vean alteradas, de modo significativo, sus propiedades texturales. Los cambios inducidos en la superficie de los cuatro ACs estudiados dependen de las condiciones en las que se lleva a cabo la irradiación. Así, cuando se irradian los ACs a pH=12.5 y en presencia del anión nitrato ($[\text{NO}_3^-]=1000 \text{ mg L}^{-1}$), se observa, en todos los casos, que aumenta el contenido en oxígeno superficial, obteniéndose ACs con un alto contenido en oxígeno superficial. Además, los resultados obtenidos mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X indican que la radiación gamma provoca la grafitización de los ACs irradiados, aumentando los carbonos superficiales que presentan hibridación sp^2 , en base a un descenso en el número de carbonos que presentan hibridación sp^3 .

Finalmente, el estudio de las propiedades ópticas de los carbones activados muestra que tras su irradiación, los ACs presentan valores de la energía de la banda prohibida inferiores a los del material de partida. Este descenso en el valor de E_g está relacionado con el incremento de la hibridación sp^2 que experimentan los ACs tras irradiación y con el aumento del oxígeno superficial.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Michael, I., et al., *Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review*. Water Research, 2012.
2. Yang, Y., K. Chiang, and N. Burke, *Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review*. Catalysis Today, 2011. **178**(1): p. 197-205.
3. Delgado, L.F., et al., *The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during*

- drinking water preparation using activated carbon-A review*. Science of the Total Environment, 2012. **435-436**: p. 509-525.
4. Jüntgen, H., *Activated carbon as catalyst support. A review of new research results*. Fuel, 1986. **65**(10): p. 1436-1446.
 5. Gu, W., N. Peters, and G. Yushin, *Functionalized carbon onions, detonation nanodiamond and mesoporous carbon as cathodes in Li-ion electrochemical energy storage devices*. Carbon, 2013. **53**: p. 292-301.
 6. Zhao, L., et al., *Preparation and properties of paraffin/activated carbon composites as phase change materials for thermal energy storage*, 2013: Jilin. p. 1049-1053.
 7. Atkinson, J.D., et al., *Evolution and impact of acidic oxygen functional groups on activated carbon fiber cloth during NO oxidation*. Carbon, 2012.
 8. Chen, J., et al., *Effects of pretreatment on the surface chemistry and pore size properties of nitrogen functionalized and alkylated granular activated carbon*. Applied Surface Science, 2012. **263**: p. 247-253.
 9. Gomes, H.T., et al., *The role of activated carbons functionalized with thiol and sulfonic acid groups in catalytic wet peroxide oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **106**(3-4): p. 390-397.
 10. Rivera-Utrilla, J., et al., *Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **187**(1-3): p. 1-23.
 11. Jaramillo, J., P.M. Alvarez, and V. Gomez-Serrano, *Oxidation of activated carbon by dry and wet methods Surface chemistry and textural modifications*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(11): p. 1768-1775.

12. Moreno-Castilla, C., M.V. Lopez-Ramon, and F. Carrasco-Marin, *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*. Carbon, 2000. **38**(14): p. 1995-2001.
13. Shafeeyan, M.S., et al., *A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010. **89**(2): p. 143-151.
14. Valdes, H., M. Sanchez-Polo, and C.A. Zaror, *Effect of ozonation on the activated carbon surface chemical properties and on 2-mercaptobenzothiazole adsorption*. Latin American Applied Research, 2003. **33**(3): p. 219-223.
15. Berenguer, R., et al., *A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments*. Carbon, 2012. **50**(3): p. 1123-1134.
16. Belhachemi, M. and F. Addoun, *Effect of heat treatment on the surface properties of activated carbons*. E-Journal of Chemistry, 2011. **8**(3): p. 992-999.
17. Chiu, C.A., et al., *In-situ regeneration of saturated granular activated carbon by an iron oxide nanocatalyst*. Water Research, 2013.
18. Sousa, J.P.S., M.F.R. Pereira, and J.L. Figueiredo, *Modified activated carbon as catalyst for NO oxidation*. Fuel Processing Technology, 2013. **106**: p. 727-733.
19. Xu, X.Y., et al., *Potassium persulfate promoted catalytic wet oxidation of fulvic acid as a model organic compound in landfill leachate with activated carbon*. Chemical Engineering Journal, 2012. **200-202**: p. 25-31.
20. Carabineiro, S.A.C., et al., *Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials*. Water Research, 2011. **45**(15): p. 4583-4591.
21. Hoseinzadeh Hesas, R., et al., *The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, (0).

22. Valdes, H., et al., *Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon*. Langmuir, 2002. **18**(6): p. 2111-2116.
23. Getoff, N. and W. Lutz, *Radiation-Induced Decomposition of Hydrocarbons in Water-Resources*. Radiation Physics and Chemistry, 1985. **25**(1-3): p. 21-26.
24. Atinault, E., et al., *Scavenging of e_{aq}^- and HO \cdot radicals in concentrated HCl and NaCl aqueous solutions*. Chemical Physics Letters, 2008. **460**(4-6): p. 461-465.
25. Buxton, G.V., et al., *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\cdot OH/ \cdot O $^-$) in Aqueous Solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**: p. 513-886.
26. LaVerne, J.A., M.R. Ryan, and T. Mu, *Hydrogen production in the radiolysis of bromide solutions*. Radiation Physics and Chemistry, 2009. **78**(12): p. 1148-1152.
27. Ershov, B.G., et al., *A pulse radiolysis study of the oxidation of Br $^-$ by Cl $_2^-$ in aqueous solution: formation and properties of ClBr $^-$* . Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(10): p. 1872-1875.
28. Roth, O. and J.A. LaVerne, *Effect of pH on H $_2$ O $_2$ production in the radiolysis of water*. Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115**(5): p. 700-8.
29. Mezyk, S.P. and D.M. Bartels, *Temperature dependence of hydrogen atom reaction with nitrate and nitrite species in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(35): p. 6233-6237.
30. Okpalugo, T.I.T., et al., *High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs*. Carbon, 2005. **43**(1): p. 153-161.

31. Wang, P.H., K.L. Hong, and Q.R. Zhu, *Surface analyses of polyacrylonitrile-based activated carbon fibers by X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **62**(12): p. 1987-1991.
32. Parmentier, J., et al., *Structural/textural properties and water reactivity of fluorinated activated carbons*. Carbon, 2012. **50**(14): p. 5135-5147.
33. Shirley, D.A., *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold*. Physical Review B, 1972. **5**(12): p. 4709-&.
34. Fraga, M.A., M.J. Mendes, and E. Jordão, *Examination of the surface chemistry of activated carbon on enantioselective hydrogenation of methyl pyruvate over Pt/C catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002. **179**(1-2): p. 243-251.
35. Guedidi, H., et al., *The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen*. Carbon, 2013. **54**(0): p. 432-443.
36. Vautard, F., et al., *Influence of the carbon fiber surface microstructure on the surface chemistry generated by a thermo-chemical surface treatment*. Applied Surface Science, 2012. **261**: p. 473-480.
37. Zhou, J.-H., et al., *Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR*. Carbon, 2007. **45**(4): p. 785-796.
38. Oickle, A.M., et al., *Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant*. Carbon, 2010. **48**(12): p. 3313-3322.
39. Goertzen, S.L., et al., *Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination*. Carbon, 2010. **48**(4): p. 1252-1261.

40. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**: p. 309-319.
41. Lippens, B.C. and J.H. Deboer, *Studies on Pore Systems in Catalysts .V. T Method*. Journal of Catalysis, 1965. **4**(3): p. 319-&.
42. Cazorla-Amoros, D., et al., *CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons*. Langmuir, 1998. **14**(16): p. 4589-4596.
43. Dubinin, M.M. and E.G. Zhukovskaya, *Adsorption properties of carbon adsorbents*. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1959. **8**(10): p. 1636-1645.
44. Polanyi, M., *The Potential Theory of Adsorption*. Science, 1963. **141**(3585): p. 1010-1013.
45. Cazorla-Amorós, D., J. Alcañiz-Monge, and A. Linares-Solano, *Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption*. Langmuir, 1996. **12**(11): p. 2820-2824.
46. D. Cazorla Amorós, J.A.i.M., M.A. De La Casa Lillo, A. Linares Solano, *CO₂ as an Adsorptive to Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons*. Langmuir, 1998. **14**.: p. 4589.
47. Stoeckli, F., *Porosity in Carbons. Characterization and Applications*. Ed. Arnol. London, 1995.
48. de Boer, J.H., et al., *Studies on pore systems in catalysts: VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method*. Journal of Catalysis, 1965. **4**(6): p. 649-653.
49. de Boer, J.H., B.G. Linsen, and T.J. Osinga, *Studies on pore systems in catalysts: VI. The universal t curve*. Journal of Catalysis, 1965. **4**(6): p. 643-648.

50. Lippens, B.C. and J.H. de Boer, *Studies on pore systems in catalysts: V. The t method*. Journal of Catalysis, 1965. **4**(3): p. 319-323.
51. Campbell, B. and A. Mainwood, *Radiation damage of diamond by electron and gamma irradiation*. Physica Status Solidi a-Applied Research, 2000. **181**(1): p. 99-107.
52. Laenen, R., T. Roth, and A. Laubereau, *Novel precursors of solvated electrons in water: Evidence for a charge transfer process*. Physical Review Letters, 2000. **85**(1): p. 50-53.
53. Swiatla-Wojcik, D. and G.V. Buxton, *Modelling of linear energy transfer effects on track core processes in the radiolysis of water up to 300 degrees C*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1998. **94**(15): p. 2135-2141.
54. Papirer, E., et al., *XPS Study of the halogenation of carbon black-part 1. Bromination*. Carbon, 1994. **32**(7): p. 1341-1358.
55. Boehm, H.P., *Free radicals and graphite*. Carbon, 2012. **50**(9): p. 3154-3157.
56. Voudrias, E.A., R.A. Larson, and V.L. Snoeyink, *Importance of surface free radicals in the reactivity of granular activated carbon under water treatment conditions*. Carbon, 1987. **25**(4): p. 503-515.
57. Börrnert, F., et al., *Amorphous Carbon under 80 kV Electron Irradiation: A Means to Make or Break Graphene*. Advanced Materials, 2012. **24**(41): p. 5630-5635.
58. Siraj, K., et al., *Effect of 4MeV electron beam irradiation on carbon films*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011. **269**(1): p. 53-56.
59. Barnard, A.S. and I.K. Snook, *Transformation of graphene into graphane in the absence of hydrogen*. Carbon, 2010. **48**(4): p. 981-986.

60. Pradhan, B.K. and N.K. Sandle, *Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons*. Carbon, 1999. **37**(8): p. 1323-1332.
61. Nabais, J.M.V., et al., *Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating*. Carbon, 2004. **42**(7): p. 1315-1320.
62. Garcia, A.B., et al., *Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment*. Fuel, 1998. **77**(6): p. 613-624.
63. Laidani, N., et al., *Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi-Bloomer and Tauc-Lorentz models: a comparative study*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2008. **20**(1).
64. Sanchez-Vergara, M.E., et al., *Determination of the Optical GAP in Thin Films of Amorphous Dilithium Phthalocyanine Using the Tauc and Cody Models*. Molecules, 2012. **17**(9): p. 10000-10013.
65. Patil, G., et al., *Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles by hydrothermal route*. International Nano Letters, 2012. **2**(1): p. 1-5.
66. Liang, S., et al., *Evolution kinetics of sp² ordering in tetrahedral amorphous carbon films induced by electron irradiation*. Surface Science, 2005. **593**(1-3): p. 161-167.
67. Lopez, R. and R. Gomez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012. **61**(1): p. 1-7.
68. Escobar-Alarcón, L., et al., *An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films*. Applied Surface Science, 2007. **254**(1): p. 412-415.

69. Adhikari, S., et al., *Optical band gap of nitrogenated amorphous carbon thin films synthesized by microwave surface wave plasma CVD*. *Diamond and Related Materials*, 2008. **17**(7–10): p. 1666-1668.
70. Štengl, V., et al., *Visible-light photocatalytic activity of TiO₂/ZnS nanocomposites prepared by homogeneous hydrolysis*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. **110**(2–3): p. 370-378.
71. Chen, T.-S., S.-E. Chiou, and S.-T. Shiue, *The effect of different radio-frequency powers on characteristics of amorphous boron carbon thin film alloys prepared by reactive radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition*. *Thin Solid Films*, 2013. **528**(0): p. 86-92.
72. Aguado, J., et al., *A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO₂ and mixed TiO₂/SiO₂ photocatalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2006. **312**(0): p. 202-212.
73. Zaghbi, K., et al., *Electronic, Optical, and Magnetic Properties of LiFePO₄: Small Magnetic Polaron Effects*. *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(15): p. 3740-3747.
74. Ahmad, N., N.A. Tahir, and M. Rusop, *Amorphous carbon thin films deposited by Thermal CVD using camphoric carbon as precursor*, 2012: Kuala Lumpur. p. 646-650.
75. Fanchini, G., S.C. Ray, and A. Tagliaferro, *Optical properties of disordered carbon-based materials*. *Surface and Coatings Technology*, 2002. **151–152**(0): p. 233-241.
76. Chan, G.H., et al., *Syntheses, structures, physical properties, and theoretical studies of CeM_xOS (M = Cu, Ag; x approximate to 0.8) and CeAgOS*. *Inorganic Chemistry*, 2006. **45**(20): p. 8264-8272.

77. Robertson, J. and E.P. Oreilly, *Electronic and Atomic-Structure of Amorphous-Carbon*. Physical Review B, 1987. **35**(6): p. 2946-2957.
78. McCulloch, D.G., D.R. McKenzie, and C.M. Goringe, *Ab initio simulations of the structure of amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(3): p. 2349-2355.
79. Robertson, J., *Diamond-like amorphous carbon*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002. **37**(4-6): p. 129-281.
80. Oppedisano, C. and A. Tagliaferro, *Relationship between sp(2) carbon content and E-04 optical gap in amorphous carbon-based materials*. Applied Physics Letters, 1999. **75**(23): p. 3650-3652.
81. Robertson, J., *Mechanical-Properties and Coordinations of Amorphous Carbons*. Physical Review Letters, 1992. **68**(2): p. 220-223.
82. Moreno-Castilla, C., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. Carbon, 2004. **42**(1): p. 83-94.
83. Coughlin, R.W., F.S. Ezra, and R.N. Tan, *Influence of Chemisorbed Oxygen in Adsorption onto Carbon from Aqueous Solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **28**(3-4): p. 386-&.

CAPÍTULO V

ELIMINACIÓN DE DIATRIZOATO MEDIANTE EL USO SIMULTÁNEO DE RADIACIÓN GAMMA Y CARBÓN ACTIVADO

1. INTRODUCCIÓN

El diatrizoato sódico pertenece al grupo de determinados compuestos químicos que constituyen un potencial problema para el medio ambiente, debido a la resistencia que presentan frente a los tratamientos convencionales de las aguas urbanas empleados en su eliminación. Ante esta situación, la adsorción sobre carbones activados se plantea como un método de interés para la retirada de los efluentes de este tipo de compuestos recalcitrantes. Actualmente, el uso del carbón activado en la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de las aguas, es considerado como una de las mejores alternativas disponibles en tratamiento terciario de los efluentes en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas. La cantidad y tipología de contaminantes que pueden eliminarse mediante carbones activados es muy amplia [1-9] y ello gracias a las propiedades fisicoquímicas de su superficie [10]. Estas cualidades de los carbones pueden modificarse con la utilización de diferentes métodos de activación, por lo que pueden elaborarse carbones conforme a objetivos de eliminación específicos [11, 12]. Esta versatilidad en su aplicación aumenta, si se considera el hecho de su utilización combinada con otros procesos físicos y químicos como son los procesos de oxidación avanzada o su aplicación en catálisis, lo que supone la existencia de innumerables posibilidades para el tratamiento de todo tipo de contaminantes [13-17]. Es en este contexto, es en el que cobra especial interés la aplicación del carbón activado como agente potenciador de la efectividad de los sistemas de tratamiento convencionales.

Tras la realización de los estudios pertinentes sobre la eliminación del DTZ en procesos de adsorción en carbones activos y su degradación por radiolisis [18], se propuso la utilización simultánea de ambos sistemas para lograr una opción de tratamiento que elimine del medio acuático, tanto los compuestos tóxicos originales como los productos de degradación. En algunos casos, la vía oxidante es muy lenta, siendo más favorable el empleo de radicales reductores como es el caso de los electrones solvatados (e_{aq}^-) o los radicales hidrógeno (H^\bullet); de aquí que se plantee el tratamiento de las aguas con tecnologías que permitan generar a la vez especies oxidantes y reductoras como es el caso de las radiaciones ionizantes, constituyéndose como una alternativa a considerar, en el tratamiento de contaminantes resistentes a las tecnología usuales. Sin embargo, el

papel que desempeña la presencia de catalizadores en este proceso, y concretamente el carbón activado, durante la irradiación de aguas contaminadas es un área de investigación totalmente inexplorada en la actualidad. El uso del carbón activado en el proceso radiolítico, podría inducir un efecto sinérgico que potenciaría la degradación del compuesto, permitiendo la obtención de resultados que van más allá de la suma de los porcentajes de degradación que cabría esperar, debidos al efecto combinado de los radicales oxidantes y reductores procedentes de la radiolisis y los grupos oxidantes del carbón, junto con su capacidad de adsorción. Además, la recuperación del carbón activado utilizado es posible mediante sencillos sistemas de decantación, siendo esto de mayor dificultad en los casos en los que se aplican catalizadores como el dióxido de titanio. Por todo ello, el uso de carbón activado en presencia de fuentes de energía, constituye un nuevo procedimiento que podría aplicarse a los actuales sistemas de tratamiento de efluentes que utilizan radiolisis, como medio para lograr su optimización [19-22].

En este trabajo, por tanto, se profundiza en el estudio de la acción que tiene la adición de diferentes carbones activados en la degradación radiolítica de los contaminantes, empleando como compuesto modelo el diatrizoato. Para ello, se abordarán los siguientes aspectos: i) la cinética del proceso radiolítico con carbones activos con diferentes propiedades; ii) los mecanismos implicados en el proceso de eliminación de DTZ mediante el uso combinado de carbones activos en presencia de radiolisis iii) la influencia de las características físicas y químicas de los carbones en el rendimiento del proceso conjunto.

2. EXPERIMENTAL

2.1- Materiales

Todos los productos químicos utilizados (Diatrizoato sódico, ácido fosfórico, cloruro sódico, bromuro potásico, nitrato sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico) poseen un alto grado de pureza analítico y fueron proporcionados por Sigma-Aldrich. Todas las

disoluciones fueron preparadas con agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q[®] (Millipore). Se utilizaron los cuatro carbones comerciales siguientes: Ceca (C), Merck (M), Sorbo (S) y Witco (W). El tamaño de partícula de estos carbones fue inferior a 0.25 mm.

2.2- Fuente de irradiación

Los experimentos de irradiación fueron realizados con el irradiador gamma modelo 30J MARK-I (Shepherd & Associates) perteneciente a la Unidad de Radiología Experimental del Centro de Investigaciones Biomédicas de la Universidad de Granada (España). El equipo incluye cuatro fuentes radiactivas de ¹³⁷Cs con una actividad total conjunta de $3.70 \cdot 10^{13}$ Bq (1.000 Ci). La cámara de irradiación tiene un volumen útil de 8.25 L y está equipada con un sistema de rotación que garantiza la aplicación de una dosis uniforme en todo el volumen de irradiación. El equipo tiene tres posiciones de irradiación para diferentes tasas de dosis: posición 1, $3.83 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$; posición 2, $1.66 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$; y posición 3: $1.06 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$.

Las muestras de diatrizoato fueron irradiadas en viales de 2 ml sellados con tapones de rosca para impedir la entrada de aire a temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Previamente a su irradiación, se burbujeó nitrógeno a las muestras, para evitar la presencia de oxígeno disuelto en el medio.

2.3- Determinación del diatrizoato en disolución acuosa

La concentración de diatrizoato en disolución fue determinada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase inversa, usando un equipo marca Thermo– Fisher equipado con un detector visible-ultravioleta y un automuestreador con capacidad para 120 viales. La columna cromatográfica fue una Nova-Pak[®] C18 (tamaño de partícula 4 μm ; 3.9×150 mm). La fase móvil utilizada está formada por 80% de una disolución de ácido fosfórico al 1% y un 20% de agua ácida, en modo isocrático, con un flujo de $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; la longitud de onda del detector se fijó en 254 nm; el volumen de inyección fueron $100 \mu\text{L}$.

2.4- Caracterización física y química de los carbones activados

Todas las muestras de carbón activado se caracterizaron tanto textural (adsorción de N₂ (77K), adsorción de CO₂ (273K)) como químicamente (análisis elemental, porcentaje de materia mineral, fluorescencia de rayos X (FRX), así como espectrofotometría de rayos X (XPS). La descripción de las técnicas utilizadas en la caracterización química y textural de las muestras se puede encontrar en publicaciones previas del grupo de investigación [14, 23, 24] y están realizadas conforme se especificó en el Capítulo IV de la presente Tesis Doctoral.

En la Tabla 1, se recogen los datos obtenidos en la caracterización de los cuatro carbones activados empleados.

Tabla 1. Características físicas y químicas de los carbones activados

Propiedades	Ceca	Merck	Sorbo	Witco
S _{BET} ^{a)} (m ² g ⁻¹)	1294	1302	1143	815
V _T (N ₂) ^{b)} (cm ³ g ⁻¹)	0.65	0.66	0.57	0.40
D _P (N ₂) ^{c)} (nm)	2.02	2.02	2.02	1.97
S _{Eext} ^{d)} (m ² g ⁻¹)	82.68	84.00	53.84	20.39
V ₀ (N ₂)/V ₀ (CO ₂)	1.60	1.41	1.68	1.36
pH _{PZC}	7.48	10.03	10.72	8.35
Acidez total (μeq g ⁻¹) ^{e)}	240	72	108	188
Basicidad total (μeq g ⁻¹) ^{f)}	409	650	1857	402
Análisis Elemental				
%C	68.97	84.94	81.47	85.13
%H	1.03	0.42	0.71	0.11
%N	0.45	0.51	0.50	0.10
%S	1.02	1.11	0.83	2.65
%O	28.52	13.02	16.49	12.11
Cenizas (%)	8.30	5.20	5.90	0.30

^{a)} Área superficial determinada por isotermas de adsorción de N₂ a 77K. ^{b)} Volumen total de poros calculado para p/p₀= 0.99; ^{c)} Anchura media de poros determinada para un modelo cilíndrico. ^{d)} Superficie externa determinada por el método t. ^{e)} Determinado por neutralización con NaOH (0.02N). ^{f)} Determinado por neutralización HCl (0.02N).

Tabla 1 (continuación). Características físicas y químicas de los carbones activados

Propiedades	Ceca	Merck	Sorbo	Witco
Resultados XPS				
O1s (%)	3.29	4.14	4.31	3.42
C=O (Quinone) (BE=531.1±0.2 eV)	21.64	22.63	39.96	31.95
C=O (Esther, Carbonyl) (BE=532.2±0.2 eV)	22.27	22.02	16.46	21.27
R-OH, C-O-C (Eter) (BE=533.2±0.2 eV)	23.54	15.50	17.78	24.36
Ph-OH, C-O (esther, anhidride) (BE=534.0±0.2 eV)	15.18	22.63	12.66	11.15
O ₂ quimisorbido (BE=535.2±0.2 eV)	12.69	9.05	7.16	6.07

2.5- Cinéticas de adsorción del diatrizoato en los carbones activados

Los datos experimentales de adsorción del DTZ sobre los carbones activados, se obtuvieron poniendo en contacto 0.06 mg de carbón activado con 5 ml de una disolución de 1000 mg L⁻¹ de DTZ, a 298 K y pH=6.5. Al objeto de determinar la adsorción del DTZ en los distintos carbones activados, se realizaron experimentos de adsorción en las mismas condiciones en las que se realizaron las irradiaciones. El tiempo total de experimentación fue el correspondiente a la dosis total aplicada en los experimentos de radiolisis a 600 Gy, es decir, 361.44 min. A lo largo de este tiempo, se tomaron siete muestras para analizar la concentración del DTZ, de manera simultánea a la extracción de muestras del proceso radiolítico a las dosis de 25Gy (15.06 min), 50Gy (30.12 min), 100 Gy (60.24 min), 200 Gy (120.48 min), 400 Gy (240.96 min) y 600 Gy (361.44 min). Las muestras fueron inmediatamente filtradas para retirar el carbón activado presente en ellas, mediante filtros Millipore de 0.45µm.

2.6- Cinética de degradación del diatrizoato mediante radiolisis

Para estudiar la cinética de degradación del diatrizoato por radiación gamma, se irradiaron 1000 mg L⁻¹ de DTZ, a 298 K y pH=6.5, tomándose muestras a diferentes dosis (25, 50, 100, 200, 400, 600 Gy).

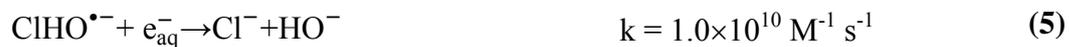
2.7- Radiolisis del diatrizoato en presencia de carbón activado

Con el fin de poder comparar los resultados obtenidos en la radiación gamma en presencia de carbón activado, con los procesos de radiolisis y de adsorción, se reprodujeron las mismas condiciones experimentales. Así, se irradió 1000 mg L⁻¹ de DTZ, a 298 K y pH 6.5, en presencia de 0.06 g de carbón activado, tomándose muestras a diferentes dosis (25, 50, 100, 200, 400, 600 Gy). Al mismo tiempo, para cuantificar la adsorción del DTZ en los carbones activados usados, se tomaron muestras, a los tiempos correspondientes a las dosis de trabajo fijadas, de viales de 5 ml con 1000 mg L⁻¹ de DTZ, a 298 K y pH 6.5, en presencia de 0.06 g de carbón activado. Todas las muestras fueron inmediatamente filtradas para retirar el carbón activado presente en ellas, mediante el uso de filtros Millipore (0.45µm).

2.8- Estudio de los radicales responsables de la degradación durante la radiolisis

Al interaccionar la radiación gamma con la molécula de agua, se produce su ruptura, dando lugar a la formación de diversas especies radicalarias altamente reactivas, tanto oxidantes (HO•) como reductoras (H•, e⁻_{aq}). Para estudiar cómo influyen los radicales generados en el proceso radiolítico en la degradación del diatrizoato, se irradió una disolución de 1000 mg L⁻¹ de DTZ en presencia de carbón activado, 0.06 g de carbón activado, empleando el carbón Sorbo y Ceca como modelos. Para ello, se adicionaron los aniones, de tal forma que el medio de reacción hubiera una concentración de 1000 mg L⁻¹: i) Anión Cl⁻ a pH=1.0, siendo la especie radicalaria predominante en el medio el radical H•, ya que el anión cloruro actúa como atrapador de radicales HO• (Reacción Núm. 3-10) y al pH 1.0 se favorece la reacción de los e⁻_{aq} con el ión hidronio (Reacción Núm. 11) [25, 26]; ii) Anión NO₃⁻ a pH=12.5, ya que el anión nitrato actúa como atrapador de H• y e⁻_{aq}, retirándolos del medio, de modo que en éste predomina el radical HO• (Reacciones Núm. 1, 2 y 16) [26-28] y; iii) Anión Br⁻ a pH=7.5, ya que dicho

anión actúa como atrapador de radicales HO• (Reacciones Núm. 12-15) [28-30] y, además, a dicho pH se favorece la reacción de los radicales H• con los grupos hidroxilos presentes, dando como resultado que en el medio predomine el electrón acuoso. Por otra parte, para prevenir la presencia de oxígeno disuelto se burbujearon todas las muestras con nitrógeno, y los tubos se sellaron para prevenir la entrada de aire.



Al mismo tiempo, se prepararon muestras en las mismas condiciones para cuantificar la adsorción en presencia de dichos iones. Igual que en el resto de experimentos, se tomaron muestras a los tiempos correspondientes a las dosis de estudio (25, 50, 100, 200, 400 y 600 Gy). Todas las muestras fueron inmediatamente filtradas mediante filtros Millipore (0.45µm).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- Degradación del diatrizoato por radiación gamma

En el proceso radiolítico, como ya se ha mencionado, intervienen especies radicalarias oxidantes (HO^\bullet) y reductoras (H^\bullet y e^-_{aq}), procedentes de la interacción de la radiación gamma con la molécula de agua [31]. Los radicales, así generados, degradan el compuesto contaminante e incluso, pueden llegar a producir su mineralización. En estudios previos se ha demostrado que la degradación del DTZ depende de la dosis absorbida y de la concentración de DTZ presente en el medio [18]. Para poder seguir la cinética del proceso de degradación, tanto en presencia de carbón activado como en su ausencia, se fijó como concentración inicial de trabajo 1000 mg L^{-1} , ya que a concentraciones inferiores a la indicada el proceso era muy rápido, no siendo posible cuantificar la influencia de la presencia de carbón activado en el proceso radiolítico.

En primer lugar, se obtuvieron las cinéticas de degradación de 1000 mg L^{-1} de DTZ, tanto sólo como en presencia de los aniones cloruro, bromuro y nitrato, de acuerdo con las condiciones experimentales anteriormente detalladas (Apartado 2.8).

En la Figura 1 se muestran los resultados obtenidos y, como puede observarse, el proceso degradativo del DTZ es más eficiente en los medios en los cuales predominan los radicales hidroxilo e hidrógeno. Más información acerca de la eliminación del DTZ mediante el uso de radiación gamma puede ser encontrada en un artículo publicado previamente [18] y en el Capítulo III de la presente Tesis Doctoral.

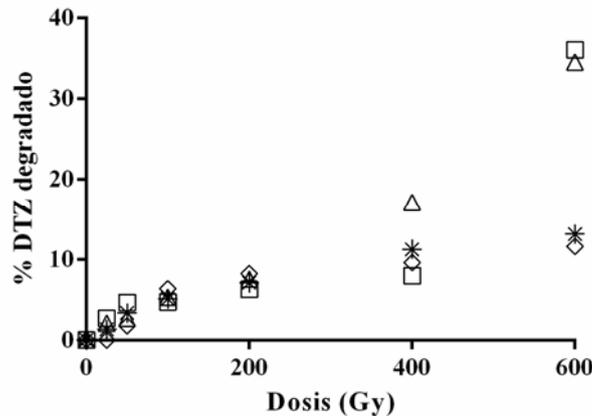


Figura 1. Evolución de la degradación de DTZ en radiólisis, en función de los radicales presentes en el medio. (*), Radiólisis sin adición de aniones, pH=6.5; (□), Influencia del radical HO• (1000 mg L⁻¹ de NO₃⁻, pH=12.5); (△), Influencia del radical H• (1000 mg L⁻¹ de Cl⁻, pH=1.0), y; (◇), Influencia del e_{aq}⁻ (1000 mg L⁻¹ de Br⁻, pH=7.5). T=298 K. Tasa de Dosis 1.66 Gy·min⁻¹.

3.2- Eliminación del diatrizoato mediante radiación gamma en presencia de carbón activado (GM/AC).

3.2.1- Influencia de la dosis de carbón activado

El tratamiento radiolítico del DTZ en presencia de carbón activado es un proceso complejo, en el que al tiempo que se produce la degradación del DTZ mediante las especies radicalarias generadas en la interacción de la radiación gamma con la molécula de agua, tiene lugar la adsorción del DTZ sobre el carbón activado presente en el medio. Por tanto, el descenso en la concentración del DTZ se puede describir como la suma de tres procesos: a) El proceso radiolítico; b) El proceso de adsorción; y, c) el efecto sinérgico que produce la presencia del carbón activado. Este efecto sinérgico, puede tener signo positivo si favorece la degradación del DTZ, ser igual a cero si no influye en el proceso, o bien negativo si para una misma dosis la cantidad de DTZ presente en el medio es mayor que cuando se realiza el tratamiento en ausencia de carbón activado. Por tanto, considerando lo anteriormente expuesto, el proceso de eliminación del DTZ en presencia de carbón activado se puede describir de forma matemática mediante la Ecuación 17:

$$\frac{dC}{dD} = k_{ob}(C_0 - C_D) \quad (17)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de DTZ, C_D es la cantidad de DTZ degradada para la dosis D y k_{ob} es la constante de dosis (Gy^{-1}). A partir de la ecuación 17, integrándola para los límites dosis inicial 0 Gy y concentración inicial C_0 y para la dosis D y cantidad de DTZ degradada C_D obtenemos la Ecuación 18. A partir de dicha ecuación y, representando $\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C_0 - C_D}\right)$ vs D , podremos determinar el valor de k_{ob} .

$$\frac{dC}{(C_0 - C_D)} = k_{ob} dD \quad \int_{C_0}^{C_D} \frac{dC}{(C_0 - C_D)} = \int_0^D k_{ob} dD \quad (18)$$

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C_0 - C_D}\right) = k_{ob} D$$

Considerando como se ha descrito el proceso de eliminación del diatrizoato en presencia de carbón activado, el valor de k_{ob} se puede expresar como la suma de tres variables (Ecuación 19):

$$k_{ob} = k_{Rad} + k_{Ad} + k_{SE} \quad (19)$$

Donde k_{Rad} es la constante de eliminación del DTZ debida al proceso radiolítico (Gy^{-1}), k_{Ad} es la constante de velocidad que rige el proceso de adsorción (Gy^{-1}) y k_{SE} expresa la influencia que tiene en la k_{ob} la presencia del carbón activado en el medio (efecto sinérgico). Por tanto, para poder determinar el valor de k_{SE} y su signo, es necesario determinar la contribución del proceso de radiolisis y del proceso de adsorción, ambos por separado.

El proceso de radiolisis del DTZ se puede describir mediante la Ecuación 20. Integrando dicha ecuación y representado $\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C_0 - C_D}\right)$ vs D se determina el valor de k_{Rad} .

$$\frac{dC}{dD} = k_{Rad}(C_0 - C_D) \quad (20)$$

$$\frac{dC}{(C_0 - C_{Rad})} = k_{Rad}dD \quad \int_{C_0}^{C_D} \frac{dC}{(C_0 - C_D)} = \int_0^t k_{Rad} dD \quad (21)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - C_D}\right) = k_{Rad}D$$

El proceso de adsorción del DTZ se puede describir mediante la Ecuación 22. Si integramos la Ecuación 22, obtenemos la ecuación 23 y representado $\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - C_t}\right)$ vs t se determina el valor de k_{Ad} .

$$\frac{dC}{dt} = k_{Ad}(C_0 - C_t) \quad (22)$$

$$\frac{dC}{(C_0 - C_t)} = k_{Ad}dt \quad \int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{(C_0 - C_t)} = \int_0^t k_{Ad} dt \quad (23)$$

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

Para cuantificar la influencia de la adsorción y de la radiólisis de DTZ se obtuvieron las cinéticas de adsorción y del proceso radiolítico, en las mismas condiciones en las que se obtuvo la cinética de degradación del DTZ en presencia de CA, pero por separado.

El estudio de la influencia de la adición del carbón activado en el proceso de eliminación del DTZ mediante el uso de radiólisis, conlleva en una primera aproximación, determinar cuál es la cantidad óptima de carbón activado a adicionar. Para ello, en viales de 5 ml se irradió 1000 mg L⁻¹ de DTZ en presencia de cantidades crecientes del carbón activado Witco (W), 0.001, 0.025, 0.06 y 0.1 g, para las dosis: 0, 25, 50, 100, 200, 400 y 600 Gy.

A partir de los datos obtenidos se obtuvo la una superficie respuesta que nos permite determinar cómo varía el porcentaje de DTZ degradado en función de la dosis absorbida (Gy) y de la cantidad de carbón presente en el medio. Para ello, se empleó la modelización denominada distancia ponderada por mínimos cuadrado (Distance-Weighted Least Squares Fitting) que permite obtener una superficie respuesta que pasa por todos y cada uno de los datos experimentales [32]. La superficie respuesta obtenida se muestra en Figura 2A, observándose que el porcentaje de eliminación máximo se obtiene para el intervalo de peso de carbón activado de 0.06-0.08 g.

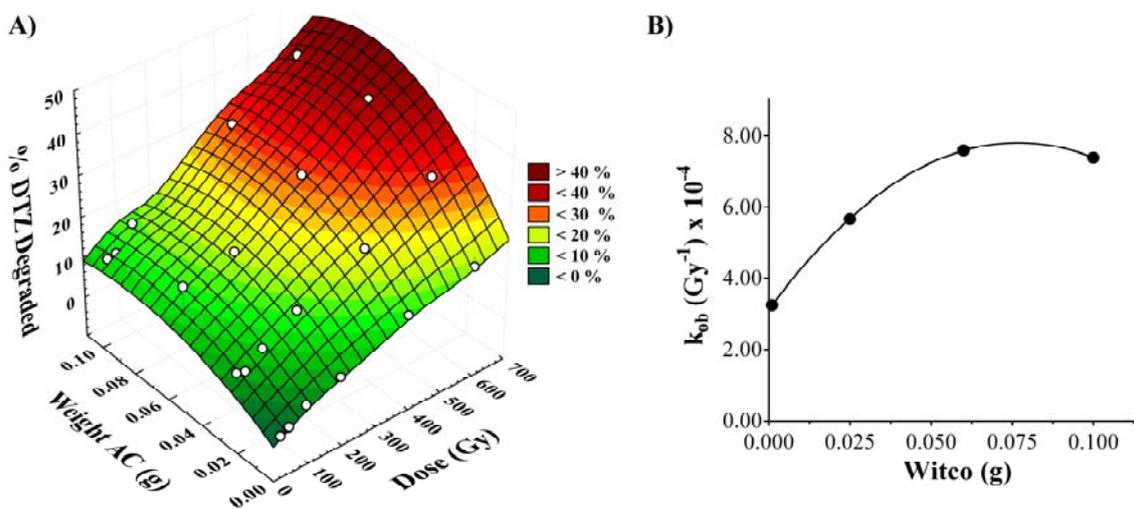


Figura 2. A), Superficie respuesta obtenida mediante la modelización Distancia ponderada por mínimos cuadrados. B), Variación de la constante de degradación en función de la cantidad de carbón activado Witco presente en el medio.

Por otra parte, mediante la Ecuación 18 se determinó la constante de velocidad del proceso, k_{ob} . La k_{ob} se representó frente a la cantidad carbón activado empleada (Figura 2B) y, dichos datos se ajustaron una ecuación de segundo grado:

$$k_{ob} = 3.135 + 121.7 \times W_{AC} - 792.2 \times W_{AC}^2 \quad (24)$$

Donde k_{ob} es la constante de degradación del proceso radiolítico (Gy^{-1}) y W_{AC} es el peso de carbón activado adicionado (g). Por tanto, obteniendo la primera derivada de la ecuación 24 ($k'_{ob} = 121.7 - 1584.4 \times W_{AC}$) e igualando a cero se puede determinar la cantidad de carbón activado para la que se alcanza la constante de degradación máxima.

Este valor es de 0.07 ± 0.01 g de carbón activado. Puesto que en el proceso radiolítico de la degradación de DTZ en presencia de carbón activado también contribuye la adsorción del DTZ, para minimizar dicha contribución se tomó como cantidad de carbón activado a adicionar el valor mínimos de dicho intervalo, 0.06 g de carbón activado.

3.2.2- Influencia del tipo de carbón.

Una vez determinada la cantidad óptima de carbón activado, se obtuvieron las cinéticas de degradación de DTZ para cuatro carbones comerciales (Witco, Ceca, Merck y Sorbo) con características químicas y texturales diferentes (Tabla 1).

En la Figura 3, se muestran las cinéticas de degradación obtenidas para los cuatro carbones comerciales, observándose que el porcentaje de DTZ degradado al final del proceso, 600 Gy, es muy superior en presencia de los carbones activados (Experimentos Núm. 2-4, Tabla 2), frente al obtenido en su ausencia (Experimento Núm. 1, Tabla 2). Además, el comportamiento de los cuatro carbones activados considerados difiere el uno del otro, alcanzándose el valor máximo de degradación para el carbón activado S.

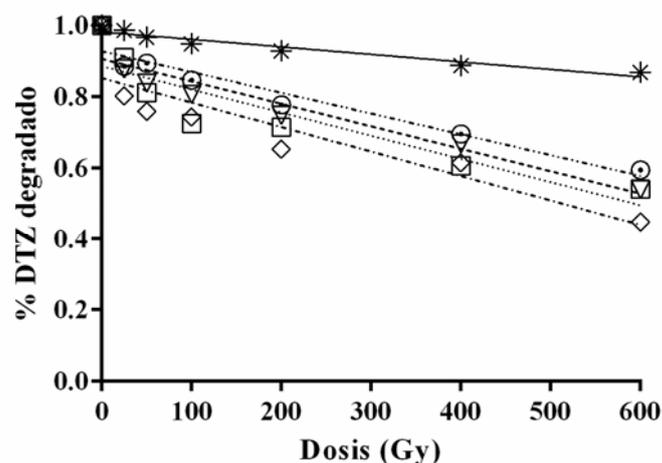


Figura 3. Cinéticas de degradación de DTZ por radiolisis en presencia de cuatro carbones comerciales. (*), Radiolisis sin carbón activado; (⊙), Radiolisis en presencia del carbón activado Witco; (∇), Radiolisis en presencia del carbón activado Ceca; (□), Radiolisis en presencia del carbón activado Merck; y (◇), Radiolisis en presencia de carbón activado Sorbo. pH = 6.5. $[DTZ_0] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $W_{AC} = 0.06 \text{ g}$. $T = 298 \text{ K}$. Tasa de Dosis 1.66 Gy min^{-1} .

A partir de los resultados de degradación obtenidos se calcularon los valores de las constantes de reacción observada, k_{ob} , mediante la Ecuación 18. Los valores determinados junto con los porcentajes de degradación se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos en la degradación del diatrizoato mediante radiación gamma en presencia de carbón activado. $[DTZ]_0=1000 \text{ mg L}^{-1}$. $W_{AC}=0.06 \text{ g}$ de carbón activado. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . $\text{pH}=6.5$. $T=298\text{K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% Degradado	$k_{ob} \times 10^4$ (Gy^{-1})
1	---	6.5	13.15	1.8 ± 0.1
2	Ceca (C)	6.5	45.98	8.2 ± 0.2
3	Merck (M)	6.5	45.93	7.4 ± 0.2
4	Sorbo (S)	6.5	54.97	9.9 ± 0.4
5	Witco (W)	6.5	40.49	6.8 ± 0.2

Los resultados obtenidos muestran que la radiolisis del DTZ en presencia de carbones activados mejora el proceso de eliminación del DTZ en los cuatro tipos de carbones, como demuestran los altos valores de las constantes de reacción y los porcentajes de degradación obtenidos, frente a los determinados para el proceso en ausencia de carbón activado (Experimento Núm. 1). Sin embargo, hay que tener en cuenta el proceso de adsorción del compuesto sobre el carbón activado, para valorar si la mejora observada es, únicamente, debida a la suma del proceso de adsorción sobre el carbón activado más la degradación por la radiación gamma o si, por el contrario, la presencia de carbón activado potencia la degradación, y por tanto, se obtienen resultados superiores al esperado por el efecto de adición de ambos procesos. Por ello, se obtuvieron las cinéticas de adsorción para los cuatro carbones activados estudiados, en las mismas condiciones en las que se llevó a cabo el proceso radiolítico en presencia del carbón activado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. Una vez determinado el valor de k_{Ad} , sustituyendo en la ecuación 19, podemos determinar el valor de k_{SE} , siendo la contribución de k_{SE} al valor de k_{ob} de un 58.26%, 49.57%, 19.09% y 33.29% para Ceca (C), Merck (M), Sorbo(S) y Witco (W), respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que en todos los casos se produce una sinergia positiva y que esta aumenta en el sentido $S < W < M < C$.

Tabla 3. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para adsorción del diatrizoato sobre los carbones activados Ceca, Merck, Sorbo y Witco. $[DTZ]_0=1000$ mg l⁻¹. 0.06 g de carbón activado. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min⁻¹. pH=6.5. T= 298K.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% DTZ Adsorbido	$K_{Ad} \times 10^6$ (s ⁻¹)	$k_{Ad} \times 10^4$ (Gy ⁻¹)	$k_{SE} \times 10^4$ (Gy ⁻¹)
6	Ceca	6.5	9.60	3.7 ± 0.1	1.56 ± 0.06	4.8 ± 0.4
7	Merck	6.5	11.17	4.6 ± 0.4	1.9 ± 0.1	3.7 ± 0.5
8	Sorbo	6.5	39.02	14.7 ± 0.7	6.13 ± 0.02	1.9 ± 0.8
9	Witco	6.5	12.32	6.5 ± 0.6	2.7 ± 0.2	2.3 ± 0.6

En la Figura 4 se muestra de forma gráfica, para cada uno de los carbones considerados, como varía el porcentaje del DTZ degradado en función de: i) El proceso de radiolisis; ii) El proceso de adsorción; iii) La suma de los procesos de adsorción y radiolisis (i+ii); y iv) El proceso de radiolisis en presencia de carbón. Como puede observarse, los resultados muestran la existencia de un efecto sinérgico de la radiolisis en presencia de carbón activado, siendo la diferencia entre el proceso radiolítico en presencia de carbón activado y la suma de los procesos radiolisis del DTZ en ausencia de carbón activado y el proceso de adsorción más acusada en el caso de los carbones Ceca y Merck. Por el contrario, cuando la velocidad de adsorción del DTZ sobre el carbón activado es elevada el efecto sinérgico determinado es menor, como podemos ver en el caso del carbón activado Sorbo.

Al objeto de evaluar el efecto sinérgico en ausencia del proceso de adsorción se llevaron a cabo experimentos en los que el carbón activado de partida había sido saturado con DTZ. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4 y, en la Figura 5, se muestra gráficamente la comparación del proceso radiolítico usando carbones saturados con DTZ y sin saturar.

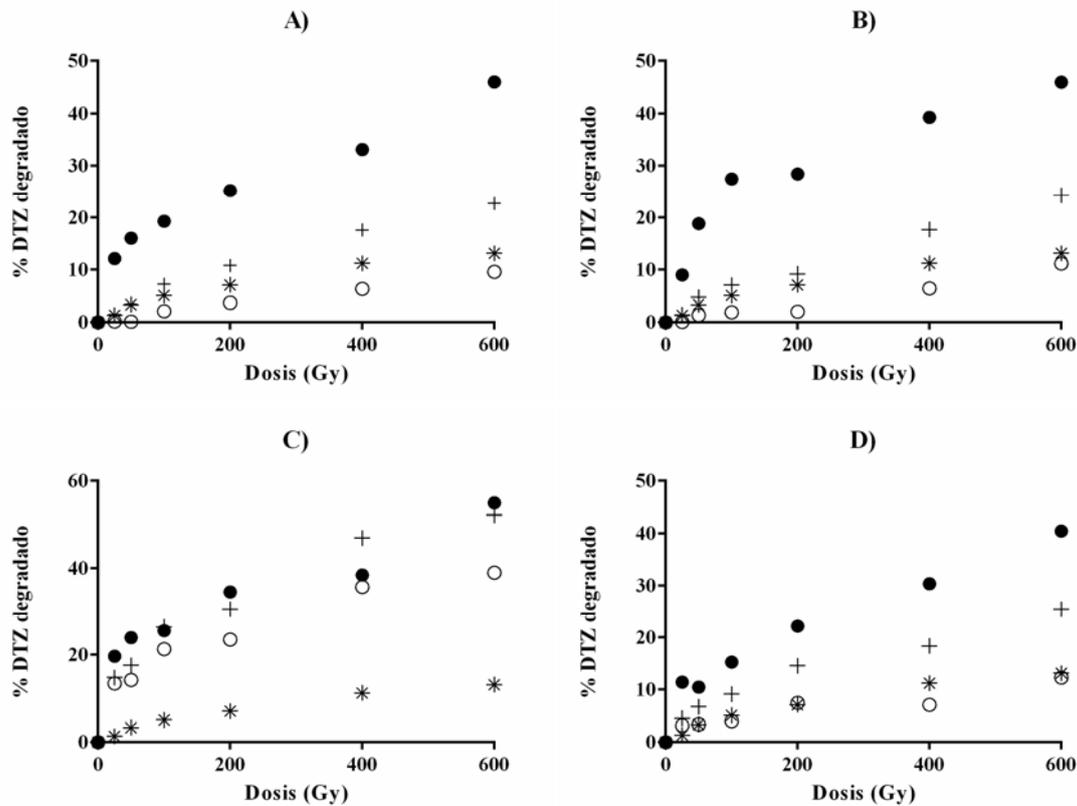


Figura 4. Porcentajes de eliminación de DTZ mediante cuatro procesos diferentes: (*), Radiólisis sin carbón activado; (●), Radiólisis en presencia de carbón activado; (○), Proceso de adsorción del DTZ sobre el carbón activado; y, (+), efecto teórico sumatorio de los procesos de adsorción más radiólisis. $[DTZ_0] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $W_{AC}=0.06 \text{ g}$ de carbón activado. $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 6.5$. Tasa de Dosis 1.66 Gy min^{-1} .

Tabla 4. Condiciones experimentales y parámetros cinéticos obtenidos para adsorción del diatrizoato sobre los carbones activados saturados Ceca y Sorbo. $[DTZ]_0=1000 \text{ mg L}^{-1}$. $W_{AC}=0.06 \text{ g}$ de carbón activado. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . $\text{pH}=6.5$. $T = 298\text{K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	% Degradado	$k_{\text{Rad}} \times 10^5$ (Gy^{-1})	$k_{\text{ob}} \times 10^4$ (Gy^{-1})	$k_{\text{SE}} \times 10^4$ (Gy^{-1})
10	-	6.5	13.37	17.9 ± 0.8	-	-
11	Ceca	6.5	31.16	-	4.6 ± 0.3	2.8 ± 0.5
12	Sorbo	6.5	43.66	-	7.9 ± 0.4	6.1 ± 0.8

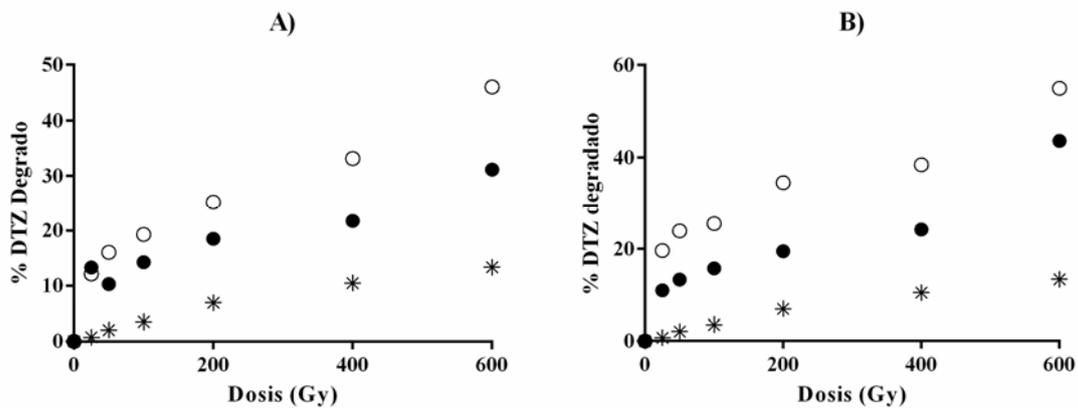


Figura 5. Efecto de los carbones saturados en el proceso de degradación del DTZ por radiolisis. A) Ceca; B) Sorbo; (*), Radiolisis sin carbón activado;(●), radiolisis con carbón activado saturado;(○), radiolisis con carbón activado. $[DTZ_0] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$. $W_{AC}=0.06 \text{ g}$ de carbón activado. $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 6.5$. Tasa de Dosis 1.66 Gy min^{-1} .

Los valores de k_{SE} determinados muestran que el efecto sinérgico se mantiene en los carbones saturados y que en el caso del carbón degradado S este se multiplica por tres, pasando de $(1.9 \pm 0.8) \times 10^{-4}$ a $(6.1 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$. Por tanto, cuando los carbones activados presentan cinéticas de adsorción rápidas disminuye el efecto sinérgico del proceso de radiolisis en presencia de carbón, ya que al adsorberse el compuesto sobre el carbón activado éste no queda libre en el medio para reaccionar con los radicales formados durante el proceso radiolítico.

Al comparar los resultados obtenidos en la Figura 4 y Tabla 3 con las características químicas y texturales de los carbones activados (Tablas 1), se observa que las características texturales no son determinantes en el efecto sinérgico observado, ya que el carbón activado M que es el que posee una mayor área superficial ($S_{BET} = 1493 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) presenta una $k_{SE} = (3.7 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$, valor inferior al que presenta el carbón C ($k_{SE} = (4.8 \pm 0.4) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$) que posee un área superficial $S_{BET}=1294 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por otra parte, los otros parámetros estructurales determinados (W_0 , L_0 y E_0) tampoco guardan relación con la variación observada en el valor de k_{SE} . Por ello, el carácter potenciador en la degradación de DTZ que presentan estos materiales mediante el uso de radiación gamma, podría estar relacionado con sus propiedades químicas, y, de hecho, los carbones activados que presentan un mayor contenido en oxígeno total son los que poseen un mayor efecto sinérgico. Para explicar este comportamiento, se debe

considerar que durante el proceso de irradiación gamma, la radiación gamma interacciona tanto con el carbón activado presente como con la molécula de agua. Como es sabido, la interacción de la radiación gamma con la materia transcurre por tres vías: i) El efecto fotoeléctrico, que es predominante para fotones con energías inferiores a los 100 KeV; ii) El efecto Compton, mayoritario para fotones con energías comprendidas entre los $0.1 < E < 1.0$ MeV; y, iii) Producción pares, efecto predominante para fotones con energías superiores a 1.0 MeV. En el caso del carbón activado, al poseer el carbón un número atómico bajo y al tener la radiación incidente una energía de 0.6617 MeV, el efecto predominante sería el efecto Compton [33]. Mediante el proceso de interacción Compton el mecanismo de interacción predominante es la ionización, en la que los fotones incidentes interaccionan con los electrones de los orbitales de los átomos superficiales y producen iones positivos y electrones libres. Por tanto, los átomos de carbono situados en la superficie, contribuirían a aumentar los electrones libres presentes en el medio, favoreciéndose la degradación (reducción) del DTZ, lo que justificaría el efecto sinérgico observado para los cuatro carbones. Además, tal y como indica Boehm, H.P. 2012, el oxígeno quimisorbido presente en los cuatro carbones activados (Véase Tabla 1, datos XPS) puede atrapar electrones dando lugar a la formación del anión superóxido [34]. El anión superóxido formado puede interaccionar directamente con el DTZ, o bien, formar más radicales, mediante la reacción 25, o establecerse el equilibrio de la reacción 26, para dar las reacciones 27 y 28, formando H_2O_2 (reacción 28) [35, 36]. Por tanto, todo ello, contribuiría a favorecer la degradación del DTZ, ya que se favorece la generación de una nueva especie oxidante en el medio. Ambos efectos explicarían el efecto sinérgico observado para la radiolisis del DTZ en presencia de carbones activados.



Además, la radiación gamma incidente también interacciona con las moléculas de agua dando lugar a los procesos esquematizados en las Reacciones 29 a 33 [37, 38]:



Mediante las reacciones anteriores se forman los radicales del proceso radiolítico, que pueden interaccionar tanto con el DTZ como con el carbón activado presente en el medio, así como dar lugar a reacciones de recombinación radicalaria (reacciones 34-37) [26].



Evangelos, A.V. et al, 1987, demostraron mediante resonancia de spin electrónico, que los grupos oxigenados superficiales presentes en los carbones activados, y en particular los grupos quinona, son capaces de estabilizar radicales en su superficie [39]. Si consideramos los resultados obtenidos para los carbones saturados, donde ya no influye el proceso de adsorción, se observa que el valor más elevado de k_{SE} se obtiene para el carbón activado Sorbo, carbón que presenta un mayor porcentaje de grupos quinonas (Vease resultados XPS Tabla 1). Este resultado sugiere que los radicales formados durante la radiolisis podrían interaccionar con la superficie de carbón para dar lugar a zonas de una alta reactividad debido a los radicales estabilizados por los grupos quinona presentes en la superficie del carbón activado. Este mecanismo será tanto más influyente cuanto mayor sea el contenido en quinonas, lo que justificaría que el k_{SE} más elevado se haya obtenido para el carbón activado S.

3.2.3- Influencia de las especies radicalarias generadas en el proceso radiolítico del agua (HO^\bullet , H^\bullet o el e^-_{aq}).

Con el fin de profundizar en el mecanismo involucrado en la actividad sinérgica del carbón activado en radiólisis del DTZ se analizó cómo influyen cada una de las especies formadas durante el proceso de radiólisis. Así, se realizaron experimentos en los que fuera mayoritaria una sola de las tres especies producidas en el proceso radiolítico (HO^\bullet , H^\bullet o el e^-_{aq}).

En la Figura 6, se muestran las cinéticas de degradación del DTZ, con y sin carbón activado, en función de la especie radicalaria mayoritaria. Es interesante destacar que el porcentaje degradado de DTZ difiere en función de la especie radicalaria mayoritaria, y que el porcentaje degradado siempre es mayoritario para el proceso en presencia del carbón activado S.

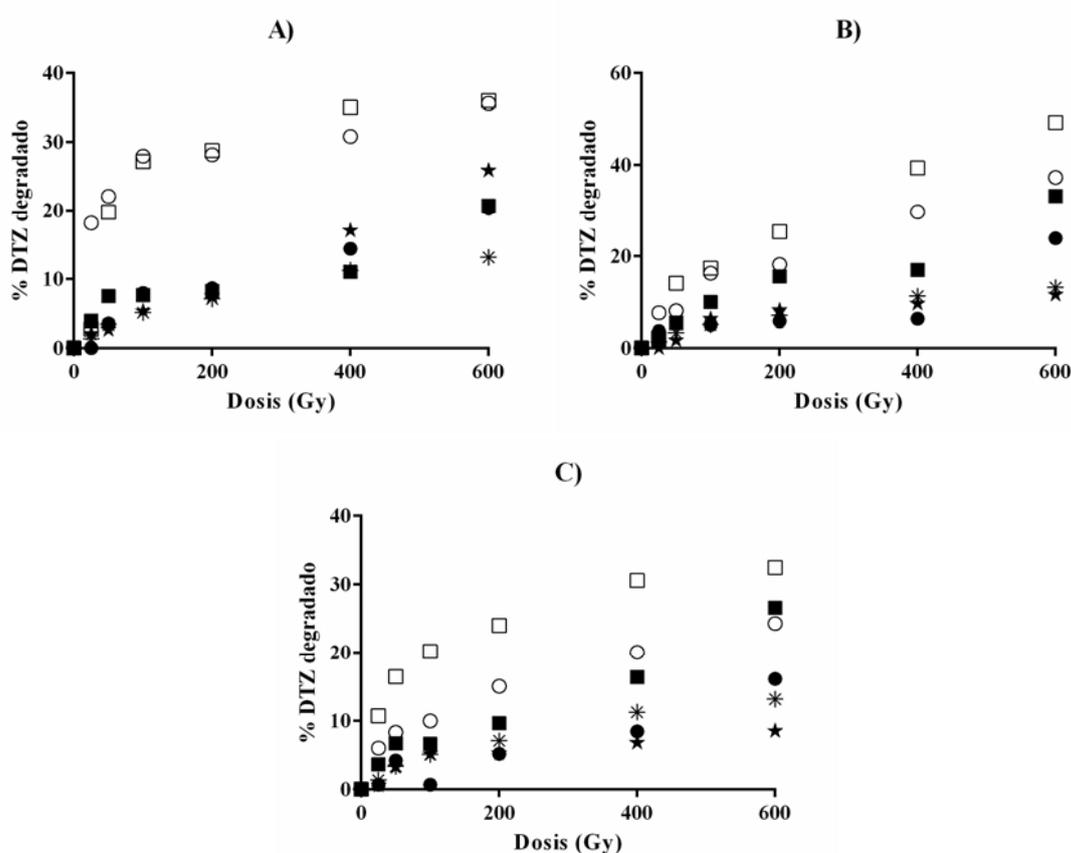


Figura 6. Variación del porcentaje degradado en función del radical predominante en el medio y del carbón activado empleado. A) Radical predominante H^\bullet ; B) Radical

predominante e^-_{aq} ; C) Radical predominante HO^\bullet ; (*), Radiolisis en ausencia de carbón activado y de atrapadores; (★), Radiolisis en presencia de atrapadores; (□), Radiolisis con carbón activado Sorbo; (■), Adsorción sobre el carbón Sorbo en presencia del anión.; (○), Radiolisis con carbón activado ceca; (●), Adsorción sobre el carbón Ceca en presencia del anión. $[A] = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. $[\text{DTZ}_0] = 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. $W_{AC}=0.06 \text{ g}$ de carbón activado. $T = 298 \text{ K}$. $\text{pH} = 6.5$. Tasa de Dosis $1.66 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la Tabla 5 se recogen los datos calculados para el proceso de radiolisis en ausencia de carbón y en presencia de los atrapadores, los valores determinados para el proceso de adsorción y los determinados para el proceso de radiolisis en presencia de carbón activado.

Tabla 5. Influencia de la presencia de atrapadores en el proceso radiolítico. $[\text{DTZ}]_0=1000 \text{ mg L}^{-1}$. $W_{AC}=0.06 \text{ g}$ de carbón activado. $[\text{Cl}^-]=1000 \text{ mg L}^{-1}$, Exp. Núm.: 13-17. $[\text{Br}^-]=1000 \text{ mg L}^{-1}$, Exp. Núm.: 18-22. $[\text{NO}_3^-]=1000 \text{ mg L}^{-1}$, Exp. Núm. 23-27. Tasa de Dosis = 1.66 Gy min^{-1} . $T= 298 \text{ K}$.

Nº. Exp.	Carbón	pH	Radical	% Degradado	$k_{\text{Rad}}\times 10^4$ (Gy^{-1})	$k_{\text{Ad}}\times 10^4$ (Gy^{-1})	$k_{\text{ob}}\times 10^4$ (Gy^{-1})
13	-	1.0	H^\bullet	25.87	4.8 ± 0.2	-	-
14	Ceca	1.0	H^\bullet	20.32	-	3.45 ± 0.05	-
15	Ceca	1.0	H^\bullet	35.61	-	-	3.9 ± 0.4
16	Sorbo	1.0	H^\bullet	20.67	-	3.1 ± 0.3	-
17	Sorbo	1.0	H^\bullet	35.97	-	-	2.61 ± 0.08
18	-	7.5	e^-_{aq}	11.55	1.15 ± 0.03	-	-
19	Ceca	7.5	e^-_{aq}	23.93	-	4.1 ± 0.2	-
20	Ceca	7.5	e^-_{aq}	37.27	-	-	7.0 ± 0.2
21	Sorbo	7.5	e^-_{aq}	33.16	-	6.1 ± 0.3	-
22	Sorbo	7.5	e^-_{aq}	49.25	-	-	9.7 ± 0.2
23	-	12.5	HO^\bullet	8.51	0.87 ± 0.03	-	-
24	Ceca	12.5	HO^\bullet	16.13	-	2.94 ± 0.07	-
25	Ceca	12.5	HO^\bullet	24.28	-	-	4.1 ± 0.3
26	Sorbo	12.5	HO^\bullet	26.56	-	3.76 ± 0.08	-
27	Sorbo	12.5	HO^\bullet	32.46	-	-	5.1 ± 0.4

Los valores obtenidos para la k_{ob} , tanto para el carbón activado C como el W, indican que en las condiciones que se han llevado a cabo los experimentos (Experimento Núm. 13-17) no existe efecto sinérgico, ya que los valores determinados para el proceso de radiolisis, k_{Rad} , y el proceso de adsorción, k_{Ad} son mayores que los obtenidos para k_{ob} .

Para poder explicar este comportamiento se debe considerar que al pH de trabajo, 1.0, la superficie de los carbones presentaría carga positiva, ya que $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ (Tabla 1) mientras que el diatrizoato no presentaría carga (Figura 7). En esta situación, el porcentaje de diatrizoato adsorbido es el más bajo de las tres condiciones experimentales, debido a un posible efecto de apantallamiento de la carga superficial del carbón producido por los iones Cl^- presentes en el medio, reduciendo las interacciones entre la superficie del carbón y la molécula de diatrizoato. Este hecho dificulta o imposibilita la interacción entre los aniones superóxido creados en la superficie del carbón activado y tampoco se establecería la interacción entre las zonas donde se han estabilizado los radicales y el DTZ. Además, k_{Rad} es mayor que las constantes determinadas para los experimentos 18 y 23, lo que indica que el proceso radiolítico se ve favorecido en estas condiciones, ya que el valor de la constante de reacción del hidrógeno con el DTZ es elevado $((2.2 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$ [18].

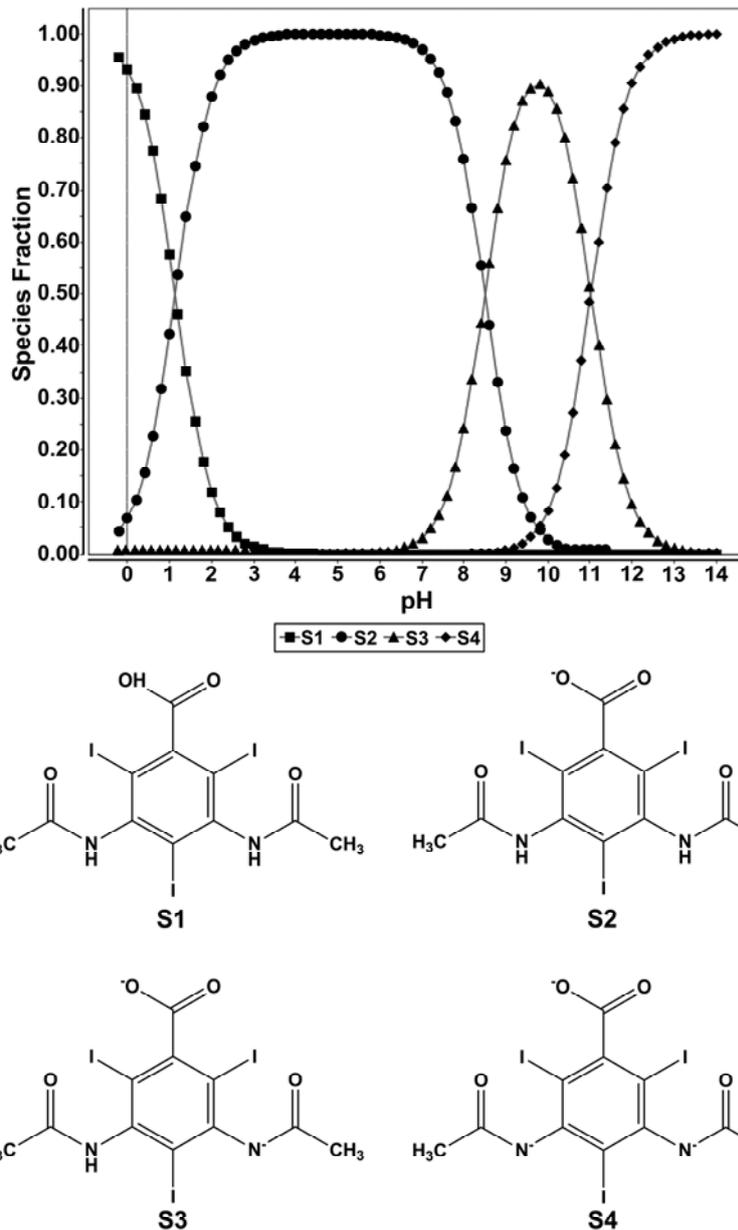


Figura 7. Diagrama de especies del diatrizoato.

Los resultados presentados en la Figura 6 y Tabla 5 indican que, cuando la especie mayoritaria en el medio es el electrón acuoso, el valor determinado para k_{ob} es el mayor de las tres condiciones estudiadas. Además, los valores de diatrizoato eliminado mediante radiolisis en presencia de carbón activado son los más elevados de las tres condiciones consideradas, siendo del 49.25% para el carbón S y del 37.27% para el carbón C. La contribución del proceso de adsorción en la eliminación del DTZ es sólo de un 23.93% para el carbón C y de un 33.16% para el carbón S, con unos valores de k_{ad}

de $(4.1 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$ para Ceca y de $(6.1 \pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$ para Sorbo. La diferencia observada entre uno y otro carbón es debida a su diferente valor de pH_{PZC} , ya que al pH de trabajo, 7.5, la superficie del carbón C no presentaría carga, por estar muy próxima al valor del pH_{PZC} , mientras que el carbón S presentaría una carga neta positiva, favoreciéndose en este caso las interacciones electrostáticas atractivas entre adsorbato-adsorbente, ya que a dicho pH el diatrizoato presenta carga negativa (Figura 7). Finalmente, los valores de k_{SE} calculados para los dos carbonos, $(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$ para el carbón C y $(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ Gy}^{-1}$ para el carbón S, muestran que éstas contribuyen al valor de k_{ob} en un 24.12% en el caso del carbón C y en un 18.49% en el carbón S. Esta diferente contribución al valor de k_{ob} podría atribuirse a que el carbón C presenta una mayor contenido en O_2 quimisorbido lo que contribuye a una mayor formación del anión superóxido, facilitando la degradación del diatrizoato. Por otra parte, el hecho de que ambos carbonos presentes un contenido en oxígeno superficial parecido, ligeramente superior en el caso del carbón Witco, contribuiría a estabilizar radicales en la superficie del carbón, formando centros muy reactivos que pueden degradar el diatrizoato.

Finalmente, para los experimentos realizados en presencia del radical hidroxilo se observa: i) Que el proceso de radiolisis en ausencia de carbón disminuye, degradándose únicamente el 8.51% del diatrizoato inicial, con el valor de k_{Rad} más bajo de las tres condiciones de experimentación, ya que la constante de velocidad de reacción del diatrizoato con el radical hidroxilo es la más baja de las tres especies estudiadas, $k_{\text{HO}\cdot}(\text{DTZ}) = (5.4 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; ii) La contribución del proceso de adsorción en este caso es menor, ya que tanto el carbón Ceca como el carbón Sorbo presentan carga superficial negativa ($\text{pH}_{\text{medio}} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) y puesto que el diatrizoato está cargado negativamente para dicho pH (Figura 7), se establecen interacciones electrostáticas de tipo repulsivo adsorbente-adsorbato, no siendo este el mecanismo que gobierna el proceso de adsorción. En este caso, se establecerían interacciones dispersivas entre los electrones π del anillo aromático del diatrizoato y los electrones π de los planos grafénicos del carbón activado (interacciones $\pi-\pi$), tal y como propuso Coughlin et al 1968 [40]; y iii) El valor de k_{SE} determinado para los dos carbonos es de $(3.2 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$ para el carbón C y de $(4.5 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ Gy}^{-1}$ para el carbón S, un orden de magnitud

inferior al determinado en presencia de electrones acuosos. Estos resultados indicarían que debe existir una primera etapa de interacción electrostática entre la molécula de diatrizoato y la superficie del carbón activado para que el efecto sinérgico tenga lugar. Cuando la carga superficial del carbón dificulta o impide dicha interacción, o la presencia de aniones apantallan la interacción adsorbato-adsorbente el efecto sinérgico disminuye e incluso deja de darse.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que el sistema radiolisis/carbón activado aumenta la eficiencia en la eliminación del diatrizoato, en comparación con el tratamiento en ausencia de carbón activado. Además, el efecto sinérgico observado es independiente de las propiedades texturales de carbón activado, no así de su química superficial.

El contenido en oxígeno de los carbones activado, influye de forma determinante en el valor del efecto sinérgico observado. Así, el carbón Ceca, material que posee un mayor contenido en oxígeno, es el que muestra una mayor efecto sinérgico.

Los resultados obtenidos sugieren que los radicales formados durante la radiolisis podrían interaccionar con la superficie de carbón para dar lugar a zonas de una alta reactividad debido a los radicales estabilizados por los grupos quinona presentes en la superficie del carbón activado. Este mecanismo será tanto más influyente cuanto mayor sea el contenido en quinonas,.

La presencia de oxígeno quimisorbido influye en el proceso de eliminación del contaminante, ya que contribuye a la formación del anión superóxido quien puede interaccionar con el diatrizoato, o bien, formar nuevas especies oxidantes que contribuyan a la degradación del contaminante.

Al analizar el papel de las distintas especies radiacalarias en el proceso de eliminación del DTZ se observó que es necesario que se produzca una interacción electrostática

entre el adsorbato y el adsorbente para que se dé el efecto sinérgico en la degradación del contaminante, ya que cuando en el medio existen compuestos que interfieren en dicha interacción se observa que dicho efecto sinérgico desaparece.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Gabaldón, C., et al., *Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems*. Separation Science and Technology, 2000. **35**(7): p. 1039-1053.
2. Carrott, P.J.M., M.M.L.R. Carrott, and R.A. Roberts, *Physical adsorption of gases by microporous carbons*. Colloids and Surfaces, 1991. **58**(4): p. 385-400.
3. Walker, G.M. and L.R. Weatherley, *Kinetics of acid dye adsorption on GAC*. Water Research, 1999. **33**(8): p. 1895-1899.
4. Hu, J.Y., et al., *Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon*. Water Research, 1998. **32**(9): p. 2593-2600.
5. Urano, K., et al., *Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water*. Water Research, 1991. **25**(12): p. 1459-1464.
6. Malhas, A.N., R.A. Abuknesha, and R.G. Price, *Removal of detergents from protein extracts using activated charcoal prior to immunological analysis*. Journal of Immunological Methods, 2002. **264**(1-2): p. 37-43.
7. San Miguel, G., G.D. Fowler, and C.J. Sollars, *Adsorption of organic compounds from solution by activated carbons produced from waste tyre rubber*. Separation Science and Technology, 2002. **37**(3): p. 663-676.
8. Dias, J.M., et al., *Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review*. Journal of Environmental Management, 2007. **85**(4): p. 833-846.

9. Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1–3): p. 1-11.
10. Moreno-Castilla, C. and J. Rivera-Utrilla, *Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase*. MRS Bulletin, 2001. **26**(11): p. 890-894.
11. Rivera-Utrilla, J., et al., *Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **187**(1-3): p. 1-23.
12. Okada, K., et al., *Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **262**(1): p. 194-199.
13. Rivera-Utrilla, J. and M. Sánchez-Polo, *Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(4): p. 319-329.
14. Sánchez-Polo, M. and J. Rivera-Utrilla, *Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone*. Carbon, 2003. **41**(2): p. 303-307.
15. Zhang, Y.-Z., et al., *Comparison of catalysis of different activated carbon in pulsed discharge reactor*. Procedia Environmental Sciences, 2011. **11**, Part **B**(0): p. 668-673.
16. Li, X., et al., *Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **163**(1): p. 115-120.
17. Merle, T., et al., *Influence of activated carbons on the kinetics and mechanisms of aromatic molecules ozonation*. Catalysis Today, 2010. **151**(1–2): p. 166-172.

18. Velo-Gala, I., et al., *Ionic X-ray contrast media degradation in aqueous solution induced by gamma radiation*. Chemical Engineering Journal, 2012. **195–196**(0): p. 369-376.
19. IAEA, I.A.E.A., *Status of industrial scale radiation treatment of wastewater and its future*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2004. **IAEA-TECDOC, 1407**.(ISSN 1011–4289).
20. IAEA, I.A.E.A., *Radiation Processing: Environmental Applications*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2007. **ISBN 92-0-100507-5**.
21. IAEA, I.A.E.A., *Nuclear technology review*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2004. **GC(48)/INF/4**.
22. IAEA, I.A.E.A., *Radiation treatment of polluted water and wastewater*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2008. **IAEA-TECDOC-1598**.
23. Rivera-Utrilla, J. and M. Sánchez-Polo, *Ozonation of naphthalenesulphonic acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons*. Langmuir, 2004. **20**(21): p. 9217-9222.
24. Sánchez-Polo, M. and J. Rivera-Utrilla, *Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **67**(1-2): p. 113-120.
25. Atinault, E., et al., *Scavenging of and OH radicals in concentrated HCl and NaCl aqueous solutions*. Chemical Physics Letters, 2008. **460**(4–6): p. 461-465.
26. Buxton, G.V., et al., *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O^{•-}) in Aqueous Solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 2593-2600.
27. Mezyk, S.P. and D.M. Bartels, *Temperature dependence of hydrogen atom reaction with nitrate and nitrite species in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(35): p. 6233-6237.

28. Roth, O. and J.A. Laverne, *Effect of pH on H₂O₂ production in the radiolysis of water*. Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115**(5): p. 700-708.
29. Ershov, B.G., et al., *A pulse radiolysis study of the oxidation of Br⁻ by Cl₂ ·- in aqueous solution: Formation and properties of ClBr·*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(10): p. 1872-1875.
30. LaVerne, J.A., M.R. Ryan, and T. Mu, *Hydrogen production in the radiolysis of bromide solutions*. Radiation Physics and Chemistry, 2009. **78**(12): p. 1148-1152.
31. Getoff, N. and W. Lutz, *Radiation induced decomposition of hydrocarbons in water resources*. Radiation Physics and Chemistry, 1985. **25**(1-3): p. 21-26.
32. McLain, D.H., *DRAWING CONTOURS FROM ARBITRARY DATA POINTS*. Computer Journal, 1974. **17**(4): p. 318-324.
33. Campbell, B. and A. Mainwood, *Radiation damage of diamond by electron and gamma irradiation*. Physica Status Solidi a-Applied Research, 2000. **181**(1): p. 99-107.
34. Boehm, H.P., *Free radicals and graphite*. Carbon, 2012. **50**(9): p. 3154-3157.
35. Ershov, B.G. and A.V. Gordeev, *Model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(8): p. 928-935.
36. Joseph, J.M., et al., *A combined experimental and model analysis on the effect of pH and O₂ (aq) on gamma-radiolytically produced H₂ and H₂O₂*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(9): p. 1009-1020.
37. Laenen, R., T. Roth, and A. Laubereau, *Novel precursors of solvated electrons in water: Evidence for a charge transfer process*. Physical Review Letters, 2000. **85**(1): p. 50-53.

38. Swiatla-Wojcik, D. and G.V. Buxton, *Modelling of linear energy transfer effects on track core processes in the radiolysis of water up to 300 degrees C*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1998. **94**(15): p. 2135-2141.
39. Voudrias, E.A., R.A. Larson, and V.L. Snoeyink, *Importance of surface free radicals in the reactivity of granular activated carbon under water treatment conditions*. Carbon, 1987. **25**(4): p. 503-515.
40. Coughlin, R.W. and F.S. Ezra, *Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon*. Environmental Science & Technology, 1968. **2**(4): p. 291-297.

CAPÍTULO VI

EL CARBÓN ACTIVADO COMO FOTOCATALIZADOR DE REACCIONES EN DISOLUCIÓN ACUOSA

1.- INTRODUCCIÓN

Los denominados Procesos Avanzados de Oxidación (POAs) se presentan como una tecnología prometedora para la eliminación de compuestos orgánicos resistentes a los tratamientos biológicos convencionales, como es el caso del medio de contraste diatrizoato sódico (DTZ). Perteneciente al grupo de POAs, se encuentran los procesos fotocatalíticos en los cuales es necesario el uso de radiación luminosa capaz de provocar en el catalizador, su activación electrónica; el contenido energético de esta radiación debe estar en la región del visible o ultravioleta. A su vez, el fotocatalizador debe ser un material semiconductor con una estructura de electrónica de bandas capaz de generar pares de electrón/hueco, tras ser irradiado con una longitud de onda determinada. Los pares electrón/hueco serán los que propicien la formación de especies radicalarias muy reactivas, las cuales intervendrán en la degradación del contaminante. Estos radicales procederán tanto de reacciones de reducción como de oxidación, si son promovidas por el electrón o por el hueco generado, respectivamente. Existen diversos materiales que están siendo utilizados como fotocatalizadores, siendo el TiO_2 uno de los más aplicados en procesos de descontaminación de aguas. Desde los primeros trabajos publicados en los años setenta [1], el ingente número de estudios realizados ha permitido que en la actualidad, se tenga un amplio conocimiento de las posibilidades tecnológicas que ofrece el uso de óxidos de titanio con radiación UV, tanto en sus formas polimórficas elementales (anatasa, rutilo y brookita) como con óxidos de titanio en conjunción con otros materiales que actúan como agentes dopantes y/o soportes [2-5]. Sin embargo, existen desventajas en la utilización de estos materiales como son su complicada retirada del efluente tratado, su necesaria recuperación y reutilización, además del reducido porcentaje de absorción del espectro solar y su alto nivel de recombinación de los pares electrón/hueco. Por ello, los estudios recientes se encuentran centrados en procesos de fotocatalisis que reduzcan dichas desventajas. La inmovilización de estos fotocatalizadores en materiales porosos de carbono es una línea de investigación con especial interés, como demuestra el incremento exponencial en el número de publicaciones en los últimos años. Las propiedades físicas y químicas de los carbones activados, especialmente su elevada superficie específica, mejoran el proceso fotocatalítico en muchos casos. Este hecho suele atribuirse al aumento de la superficie

de contacto entre catalizador y contaminante [6-9], atribuyéndole al carbón la función de soporte poroso que propicia este acercamiento. Sin embargo, algunos carbones actúan como algo más que un mero soporte, conclusión que también ha sido obtenida en recientes estudios [10-12] en los que se obtuvo la mineralización del 80% de fenol en el sistema de fotoxidación mediante radiación ultravioleta en presencia de carbones activados, y en ausencia de semiconductores. Este hecho corrobora la capacidad del carbón activado para favorecer la fotocatalisis, al igual que sucede en procesos de oxidación bien conocidos, como son la ozonización o el uso de peróxido de hidrógeno, en los cuales el carbón actúa como un catalizador en sí mismo [13-15] e inflúan con sus propiedades físicas y químicas, en la descomposición del ozono [14, 16-18].

El objetivo principal de este Capítulo es identificar el origen del comportamiento fotocatalítico de los carbones activados en presencia de luz UV, considerando el DTZ como compuesto modelo objeto de estudio. Para ello, se seleccionaron 4 carbones comerciales y 16 carbones derivados de los mismos, que han sido modificados mediante radiación gamma, considerando el diatrizoato sódico como compuesto modelo objeto de estudio. Así, los aspectos estudiados en este estudio han sido: i) La cinética de adsorción del DTZ sobre los carbones comerciales y los respectivos carbones derivados de su irradiación gamma en diferentes condiciones experimentales; ii) La obtención de la cinética de degradación del DTZ mediante fotólisis directa con radiación ultravioleta de baja presión; iii) La fotodegradación del compuesto en presencia de carbones activados; iv) El mecanismo de degradación implicado en el proceso con luz UV en presencia de carbón activado (UV/CA) determinando el papel de las propiedades físicas y químicas del carbón activado en este proceso.

2. EXPERIMENTAL

2.1-Materiales

Todos los productos químicos utilizados (Diatrizoato sódico, ácido fosfórico, cloruro sódico) poseen un alto grado de pureza analítico y fueron proporcionados por Sigma-

Aldrich. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua ultrapura obtenida con un equipo Milli-Q® (Millipore).

2.2- Determinación de DTZ en disolución acuosa

La concentración de diatrizoato en disolución fue determinada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase inversa, usando un equipo marca Thermo–Fisher equipado con un detector visible-ultravioleta y un automuestreador con capacidad para 120 viales. La columna cromatográfica fue una Nova-Pak® C18 (tamaño de partícula 4 µm; 3.9×150 mm). La fase móvil utilizada está formada por 80% de una disolución de ácido fosfórico al 1% y un 20% de agua ácida, en modo isocrático, con un flujo de 2.0 mL·min⁻¹; la longitud de onda del detector se fijó en 254 nm; el volumen de inyección fueron 100 µL.

2.3- Análisis del espectro de absorción UV-Visible del DTZ

El espectro de absorción del medio de contraste DTZ se realizó usando un espectrofotómetro modelo Genesys 5. Para ello, se efectuó un barrido de longitudes de onda para una concentración de 25 mg·L⁻¹ de DTZ a valores de pH de 2, 6, 9 y 12. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 1.

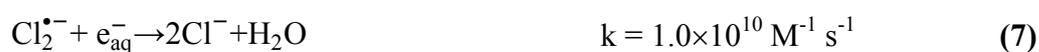
2.4- Tratamiento de carbones activados mediante radiación gamma

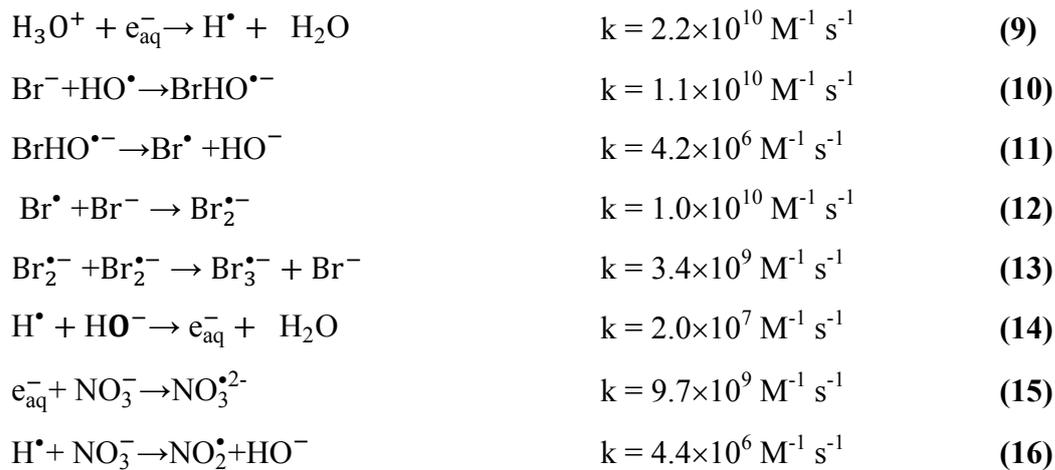
En este trabajo se utilizaron los carbones activados comerciales Sorbo (S), Merck (M), Ceca (C) y Witco (W) y carbones activados tratados con radiación gamma.

El tratamiento con irradiación gamma de los carbones activados se realizó en un irradiador gamma MARK-I modelo 30J (Shepherd & Associates) en la Unidad Experimental de Radiología del Centro de Investigación Biomédica de la Universidad de Granada (España). El equipo incluye cuatro fuentes de ¹³⁷Cs con una actividad total combinada de 3.70·10¹³ Bq (1000 Ci). El equipo dispone de tres posiciones de irradiación para diferentes tasas de dosis: posición 1 (3.83 Gymin⁻¹); posición 2 (1.66

Gymin⁻¹); and posición 3 (1.06 Gymin⁻¹); en el presente trabajo, los carbones se irradiaron en la posición 1, suministrando una dosis total de 25 kGy.

La irradiación de los cuatro carbones activados se llevó a cabo pesando 5.0 g de cada uno de los carbones activados comerciales y se introdujeron en tubos de plástico de 50 ml, adicionando agua ultrapura hasta completar el volumen total de los tubos. Previamente a ser irradiadas, las muestras se burbujearon con nitrógeno, para evitar la presencia de oxígeno disuelto, y los tubos se sellaron para prevenir la entrada de aire; estas muestras han sido denominadas C-0, M-0, S-0 y W-0, respectivamente. Con objeto de modificar la especie radiolítica predominante en el medio, se irradiaron 5.0 g de carbón, en tubos de plástico de 50 ml, y en presencia de: i) 1000 mg·L⁻¹ Cl⁻ y pH=1.0, ya que el ión cloruro actúa como atrapador de los radicales HO[•] y e_{aq}⁻ [19] (Reacciones 1-8), y por otra parte, a dicho pH se da la Reacción 9 [20], contribuyendo, todo ello, a que en el medio sea mayoritaria la concentración de H[•] (muestras denominadas C-H[•], M-H[•], S-H[•] y W-H[•], respectivamente); ii) 1000 mg·L⁻¹ de Br⁻ y pH=7.5, ya que el ión bromuro actúa como atrapador del radical HO[•], dando lugar a las reacciones 10-13 [21-23] y, además, a dicho pH del medio se favorece la reacción 14 [20], con lo que la especie mayoritaria es el e_{aq}⁻ (muestras denominadas C-e_{aq}⁻, M-e_{aq}⁻, S-e_{aq}⁻ y W-e_{aq}⁻, respectivamente) y; iii) 1000 mg·L⁻¹ de NO₃⁻ y pH=12.5, ya que en dichas condiciones se dan las reacciones 14-16 [13, 20, 23], actuando el anión nitrato como atrapador del H[•] y e_{aq}⁻, favoreciendo que la especie radiolítica mayoritaria sea el radical HO[•] (muestras denominadas C-HO[•], M-HO[•], S-HO[•] y W-HO[•] respectivamente).





La denominación utilizada para los carbones obtenidos, se corresponde con el radical presente en las condiciones de irradiación gamma, resumiéndose en la siguiente tabla:

Tabla 1. Nomenclatura de los distintos carbones activados utilizados

Serie Ceca	C	Carbón ceca original
	C-H [•]	Carbón ceca irradiado en presencia de radical H [•]
	C- e _{aq} ⁻	Carbón ceca irradiado en presencia de e _{aq} ⁻
	C-HO [•]	Carbón ceca irradiado en presencia de radical HO [•]
	C-0	Carbón ceca irradiado en presencia de todos los radicales
Serie Merck	M	Carbón merck original
	M-H [•]	Carbón merck irradiado en presencia de radical H [•]
	M- e _{aq} ⁻	Carbón merck irradiado en presencia de e _{aq} ⁻
	M-HO [•]	Carbón merck irradiado en presencia de radical HO [•]
	M-0	Carbón merck irradiado en presencia de todos los radicales
Serie Sorbo	S	Carbón sorbo original
	S-H [•]	Carbón sorbo irradiado en presencia de radical H [•]
	S- e _{aq} ⁻	Carbón sorbo irradiado en presencia de e _{aq} ⁻
	S-HO [•]	Carbón sorbo irradiado en presencia de radical HO [•]
	S-0	Carbón sorbo irradiado en presencia de todos los radicales
Serie Witco	W	Carbón witco original
	W-H [•]	Carbón witco irradiado en presencia de radical H [•]
	W- e _{aq} ⁻	Carbón witco irradiado en presencia de e _{aq} ⁻
	W-HO [•]	Carbón witco irradiado en presencia de radical HO [•]
	W-0	Carbón witco irradiado en presencia de todos los radicales

El tamaño de partícula de todas las muestras de carbón utilizadas es inferior a 0.25 mm. Todos los carbones activados se almacenaron en un recipiente sellado y se colocaron en una estufa a 110°C antes de su uso.

2.5- Caracterización química y textural de los carbones activados

Todas las muestras de carbón activado se caracterizaron tanto textural (adsorción de N₂ (77K), adsorción de CO₂ (273K)) como químicamente (análisis elemental, porcentaje de materia mineral, fluorescencia de rayos X (FRX), así como espectrofotometría de rayos X (XPS). La descripción de las técnicas utilizadas en la caracterización química y textural de las muestras se puede encontrar en publicaciones previas del grupo de investigación [15, 17, 24]. El pH del punto de carga cero (pH_{pzc}) se obtuvo preparando 25 mL de soluciones 0.01N de NaCl con distinto pH inicial, lo cual fue logrado agregando distintos volúmenes de NaOH y HCl 0.01 N. A continuación, se burbujeó nitrógeno a las soluciones para evitar la disolución del CO₂. Posteriormente, se añadieron 50 mg de carbón activado a las soluciones. El carbón activado y las disoluciones se dejaron en contacto 48 horas y se midió el pH final de las soluciones. El pH inicial se representó frente al el pH final de las soluciones y el pH en el que se corta la línea de pH inicial = pH final se consideró como el pH_{pzc}.

Las características físicas y químicas más relevantes de los carbones utilizados, se exponen en las Tablas 2-5. Una mayor discusión cerca del efecto de la radiación sobre las características químicas y texturales de los carbones activados se puede encontrar en el Capítulo IV de la presente Tesis Doctoral.

Tabla 2. Características texturales de los carbones activados.

Carbón	S _{BET} ^{a)} (m ² g ⁻¹)	V _T (N ₂) ^{b)} (cm ³ g ⁻¹)	D _P (N ₂) ^{c)} (nm)	S _{Ext} ^{d)} (m ² g ⁻¹)	V ₀ (N ₂)/V ₀ (CO ₂) ^{e)}
C	1294	0.65	2.02	82.68	1.60
C-0	1248	0.63	2.04	73.78	1.62
M	1302	0.66	2.02	84.00	1.41
M-0	1278	0.63	1.97	71.16	1.34
S	1143	0.57	2.02	53.84	1.68
S-0	1031	0.52	2.03	53.22	1.66

Carbón	$S_{\text{BET}}^{\text{a)}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{T}}(\text{N}_2)^{\text{b)}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{P}}(\text{N}_2)^{\text{c)}}$ (nm)	$S_{\text{Ext}}^{\text{d)}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_0(\text{N}_2)/V_0(\text{CO}_2)^{\text{e)}}$
W	815	0.40	1.97	20.39	1.36
W-0	794	0.39	1.97	20.14	1.43

a) Área superficial determinada por isotermas de adsorción de N_2 a 77K. b) Volumen total de poros calculado para $p/p_0 = 0.99$; c) Anchura media de poros determinada para un modelo cilíndrico. d) Superficie externa determinado por el método t. e) Relación entre el volumen total determinado por N_2 (77K) y por CO_2 (273 K).

Tabla 3. Análisis elemental de los carbones activados estudiados

Carbón	O (%)	C (%)	S (%)	N (%)	H (%)
C	28.52	68.97	1.02	0.45	1.03
C-H•	26.71	71.34	0.62	0.59	0.76
C- e_{aq}^-	27.29	70.98	0.57	0.57	0.62
C-HO•	29.87	68.53	0.62	0.54	0.47
C-0	22.90	75.38	0.65	0.52	0.47
M	13.02	84.94	1.11	0.51	0.42
M-H•	15.38	82.59	1.08	0.52	0.44
M- e_{aq}^-	12.46	85.62	1.08	0.47	0.37
M-HO•	12.73	85.23	1.16	0.51	0.38
M-0	12.27	85.77	1.13	0.47	0.37
S	16.49	81.47	0.83	0.50	0.71
S-H•	18.93	78.83	0.76	0.50	0.97
S- e_{aq}^-	12.69	85.77	0.74	0.54	0.26
S-HO•	16.57	81.90	0.62	0.47	0.44
S-0	13.86	85.02	0.74	0.35	0.03
W	12.11	85.13	2.65	0.00	0.11
W-H•	9.80	87.01	2.92	0.13	0.13
W- e_{aq}^-	13.12	84.12	2.57	0.10	0.09
W-HO•	22.36	74.39	2.99	0.11	0.15
W-0	17.83	79.63	2.42	0.10	0.03

Tabla 4. Composición de la materia mineral de los carbones activados determinada mediante fluorescencia de rayos X.

Carbón	% cenizas	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
Ceca	18.30	17.14	0.31	4.38	1.19	0.08	2.48	8.86	0.00	0.08	4.11
Merck	5.20	21.29	0.87	8.66	4.37	0.03	0.48	0.99	0.40	1.21	0.06
Sorbo	5.90	15.19	0.20	1.24	1.66	0.13	9.18	9.41	1.53	0.83	0.41
Witco	0.30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tabla 5. Determinación del pH_{PZC} y de las funcionalidades químicas oxigenadas presentes en la superficie de los carbones activados estudiados.

Carbón	pH_{PZC}	O1s (%)	C1s (%)	sp^3/sp^2	C=O (Quinona)	C=O (Esther, Carbonilo)	R-OH, C-O-C	Ph-OH, C-O (Esther anhídrido)
C	7.48 ± 0.17	3.29	95.04	0.92	21.64	22.27	23.54	15.18
C-H [•]	3.06 ± 0.16	3.03	95.91	0.66	26.32	21.78	19.75	18.21
C- e _{aq} ⁻	7.22 ± 0.15	4.13	94.42	0.73	22.15	23.66	17.52	20.55
C-HO [•]	7.66 ± 0.15	11.18	82.55	0.80	9.60	16.52	21.41	19.62
C-0	7.71 ± 0.17	8.05	88.01	0.76	28.92	25.31	20.46	14.13
M	10.03 ± 0.19	4.14	95.34	1.53	22.63	22.02	15.50	22.63
M-H [•]	4.20 ± 0.15	7.11	92.01	0.26	24.60	25.60	19.95	18.31
M- e _{aq} ⁻	8.39 ± 0.16	5.35	93.76	0.40	22.44	20.81	21.89	17.56
M-HO [•]	9.02 ± 0.15	5.14	93.96	0.29	24.04	20.10	18.57	21.97
M-0	9.28 ± 0.13	4.63	94.57	0.30	37.92	20.42	16.84	13.54
S	10.72 ± 0.99	4.31	95.69	1.30	39.96	16.46	17.78	12.66
S-H [•]	4.40 ± 0.15	3.70	95.79	0.51	22.33	19.54	24.92	19.58
S- e _{aq} ⁻	9.94 ± 0.99	13.87	86.13	0.49	11.80	29.25	17.96	24.55
S-HO [•]	10.08 ± 0.16	21.09	75.88	0.53	8.56	29.37	22.83	23.74
S-0	9.97 ± 0.23	17.73	79.94	0.39	27.40	39.09	18.41	10.52
W	8.35 ± 0.17	3.42	95.36	1.20	31.95	21.27	24.36	11.15
W-H [•]	4.69 ± 0.14	4.87	94.10	0.30	32.93	23.68	21.91	11.11
W- e _{aq} ⁻	9.11 ± 0.15	5.46	93.52	0.15	31.24	20.20	21.16	14.77
W-HO [•]	9.57 ± 0.07	6.78	92.22	0.28	33.18	25.42	10.35	21.93
W-0	7.12 ± 0.14	5.48	93.32	0.44	31.05	21.50	21.28	14.51

2.6- Fotólisis del diatrizoato sódico

Los experimentos de degradación de DTZ mediante el uso de radiación UV y UV/carbón activado (UV/CA) se realizaron en un foto-reactor de tubos concéntricos. El foto-reactor exterior está fabricado de acero inoxidable y tiene 13 cm de diámetro interno y 30 cm de altura. El tubo interior está fabricado de cuarzo y tiene 5.5 cm de diámetro interior y 45 cm de altura. Dentro del tubo interior se encuentra una lámpara de mercurio de baja presión (Hg 253.70nm) Heraeus Noblelight modelo TNN 15/32 (15W). En el espacio anular entre la lámpara y la pared interior del tubo, se encuentra un portamuestras con capacidad para 6 tubos los cuales albergarán las reacciones. Los tubos de reacción tienen 1.50 cm de diámetro interior y 20 cm de altura y están fabricados de material de cuarzo. Para mantener la temperatura constante en las disoluciones dentro de los tubos de reacción, se utilizó un ultratermostato marca Frigiterm. La suspensión en el interior de los tubos de reacción se mantuvo en agitación por medio de un sistema de agitación magnética.

Para llevar a cabo el estudio de la fotólisis directa del DTZ se prepararon tres disoluciones de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DTZ a pH 2, pH 6.5 y pH12. Se colocaron 30 mL de las respectivas disoluciones en los tubos de cuarzo del foto-reactor. Estas disoluciones se mantuvieron en agitación constante durante todo el experimento a una temperatura experimental de 298 K y con la aplicación de luz UV de 253.70 nm de longitud de onda. A intervalos regulares de tiempo, se extrajeron muestras de cada disolución, para la posterior determinación de la concentración de DTZ.

2.7- Degradación de DTZ por el proceso UV/Carbón activado

Los datos experimentales de fotodegradación del DTZ en presencia de carbón activado se obtuvieron por irradiación UV (253.70 nm) de disoluciones de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DTZ en presencia de 5 mg de carbón activado, a pH 6.5 y 298 K, y en agitación constante. Al igual que en el apartado 3.6, para seguir la cinética de degradación del DTZ, se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo. Las muestras fueron inmediatamente filtradas

para retirar el carbón activado de las mismas, mediante filtros de disco Millipore (0.45 μ m).

2.8- Cinéticas de adsorción de DTZ en los carbones activados

Los datos experimentales de equilibrio de adsorción del DTZ sobre los carbones activados, se obtuvieron poniendo en contacto 5 mg de carbón activado con 30 mL de una disolución de 25 mg·L⁻¹ de DTZ, a 298 K y pH 6.5. Las condiciones de experimentación en el proceso de adsorción, fueron las mismas que en el proceso de degradación UV en presencia de carbón activado.

2.9- Fotodegradación del DTZ en presencia de carbones saturados

Con el fin de determinar si realmente el carbón activado conserva sus propiedades fotoactivas, se estudió su capacidad para mantener en el tiempo el efecto potenciador de la fotólisis del DTZ. En este caso, se preparó una disolución de 100 mg·L⁻¹ de DTZ a pH 6.5, para garantizar la presencia del compuesto en todo el experimento y poder medir la evolución de su concentración a lo largo del proceso. Se colocaron 30 ml de dicha disolución en el tubo de cuarzo del foto-reactor y se le adicionaron 20 mg de carbón activado, los cuales estuvieron 15 minutos bajo irradiación UV (253.70 nm). Se seleccionaron los carbones S-0 y W-e⁻_{aq} como representativos del proceso estudiado porque ambos materiales poseen una baja adsorción del compuesto y tienen características físicoquímicas diferentes, y sus correspondientes carbones originales S y W, para contrastar resultados. Tras este tratamiento, los carbones fueron secados en estufa a 50°C y posteriormente, fueron reutilizados reproduciendo las mismas condiciones experimentales descritas en el apartado 3.7.

2.10- Obtención de los espectros de reflectancia difusa (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa de los carbones en polvo, se realizaron en un espectrofotómetro de doble grano, de absorción ultravioleta, visible e infrarrojo cercano VARIAN, modelo CARY-5E. Las condiciones de medida están constituidas por un

rango de media de longitudes de onda de 200 nm (6.20 eV) a 2000 nm (0.62 eV), realizándose muestreos en intervalos de un nanómetro y utilizando un ancho de banda espectral (spectral band width, SBW) de 2 nm para todo el espectro, exceptuando la región del IR en la cual el SBW no es fijo. El cambio de red de difracción (Grating Switching Wavelength) y el cambio de detector (Detector Switching Wavelength) se realizan a 800 nm. El cambio de fuente (Source Switching Wavelength) se hizo a 310 nm. Los espectros de línea de base fueron obtenidos mediante prensado de una muestra en polvo de sulfato de bario. Las muestras se prepararon molturando 10 mg de carbón con 100 mg de sulfato de bario.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- Degradación de DTZ por fotólisis directa con radiación ultravioleta

El análisis de la eficacia de la radiación UV en la eliminación de DTZ de las aguas, se realizó obteniendo las cinéticas de fotodegradación de 25 mg·L⁻¹ de DTZ en función del pH. Las constantes cinéticas obtenidas se presentan en la Tabla 6. Así, es interesante destacar que las constantes de reacción observadas (K_{OB}) para los tres estados de ionización de la molécula de DTZ son muy similares, indicando que la fotodegradación del DTZ no se ve influenciada por el pH de la disolución.

Tabla 6. Resultados experimentales de degradación de DTZ por fotólisis directa

Núm. Exp.	pH	$K_{OB}(\text{min}^{-1})$	$\Phi_{\lambda} (\text{mol Einstein}^{-1})$	% degradación (15 min)
1	2	0.15 ± 0.50	0.023±0.005	98.68
2	6.5	0.17 ± 0.40	0.026±0.004	98.50
3	12	0.14 ± 0.50	0.022±0.005	97.76

A partir de las constantes de velocidad de degradación obtenidas (determinadas mediante un modelo cinético de primer orden) para los distintos pH, se determinó el correspondiente rendimiento cuántico. Este parámetro se define como el número de moles del compuesto que se han degradado, dividido entre el número de fotones

absorbidos por el sistema. Así, el rendimiento cuántico de las distintas especies químicas del DTZ, se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$K_{\lambda} = 2.303 \cdot E_{\lambda} \cdot \varepsilon_{\lambda} \cdot \Phi_{\lambda} \quad (1)$$

Donde Φ_{λ} (mol Einstein^{-1}) es el rendimiento cuántico, K_{λ} (s^{-1}) es la constante de velocidad de fotodegradación de DTZ observada, $E_{\lambda} = 6.16 \cdot 10^{-3}$ ($\text{Einstein s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) es la energía radiante emitida por la lámpara a la longitud de onda 253.70 nm, ε_{λ} ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) es el coeficiente de absorción molar del compuesto a la longitud de onda considerada.

Los rendimientos cuánticos determinados para los diferentes pH, se muestran en la Tabla 6. Estos resultados confirmarían que el proceso de fotodegradación es prácticamente independiente del pH del medio. Para poder justificar estos resultados, se determinó el espectro de absorción del DTZ y el espectro de emisión de la lámpara utilizada (Figura 1). A la vista de ambos espectros obtenidos, es fácil comprender la alta eficiencia de la radiación ultravioleta en la eliminación del DTZ del medio, pues su espectro de absorción del DTZ revela que la radiación UV es altamente absorbida por el compuesto, independientemente de la especie química en que se encuentre el DTZ.

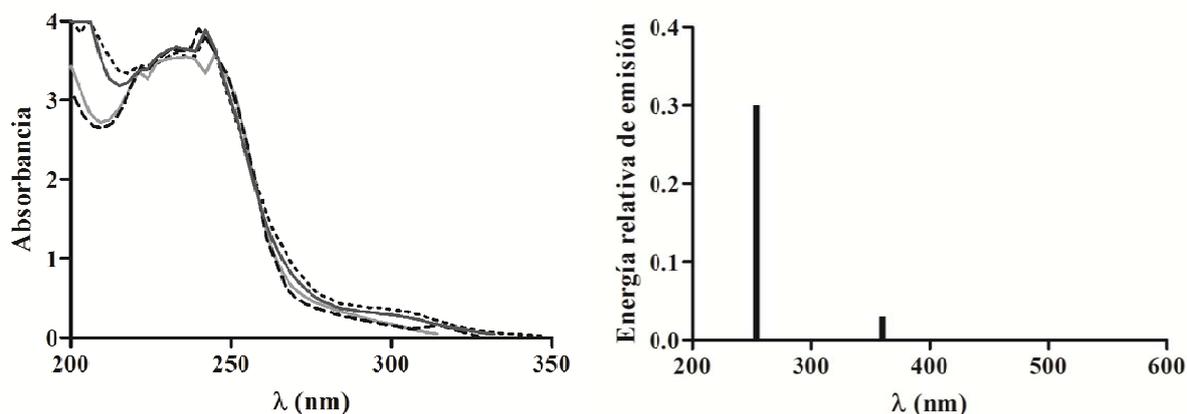


Figura 1. Espectro de absorción del DTZ a diferentes valores de pH (— pH2; - - pH6; — — pH9;pH12) y espectro de emisión de la lámpara de baja presión utilizada.

3.2- Degradación de DTZ con luz UV en presencia de carbón activado

Tras comprender el funcionamiento de la fotólisis directa por radiación UV del DTZ, se realizó a la degradación del mismo mediante la adición de carbón activado durante el proceso fotolítico (UV/CA).

En la Figura 2 se muestra la eliminación del DTZ por radiación UV, y mediante el uso simultáneo de radiación UV y carbón activado utilizando los carbones activados comerciales (C, S, M y W). Así, se puede observar cómo la presencia del carbón activado durante el proceso de degradación del DTZ, acelera considerablemente la velocidad de eliminación del mismo. A partir de las cinéticas de degradación obtenidas, se calcularon los valores de las constantes de reacción observadas que se presentan en la Tabla 7, confirmándose el incremento observado experimentalmente. Este hecho podría ser debido a la contribución de la adsorción de los carbones activados al proceso global de eliminación. Por ello se realizaron las cinéticas de adsorción del DTZ sobre todas las muestras de carbón estudiadas.

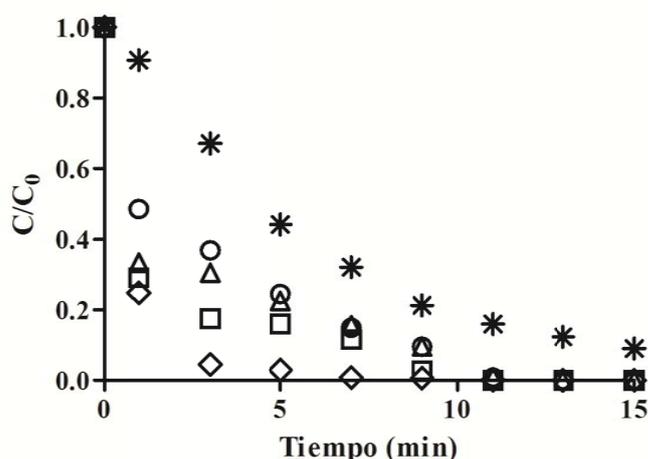


Figura 2. Degradación de DTZ por fotólisis directa y por el proceso UV/CA para los carbones activados C, M, S y W. Fotólisis directa (*), UV/Ceca (O), UV/Merck (Δ), UV/Sorbo (□), UV/Witco (◇). $[DTZ]_0 = 25 \text{ mg l}^{-1}$; pH 6.5; T 298K.

En la Figura 3, se presenta a modo de ejemplo los resultados obtenidos para el carbón W. Así, se puede observar cómo para el carbón W, la adsorción del DTZ es prácticamente nula, sin embargo es el carbón comercial que potencia en mayor medida

la eliminación del DTZ mediante el sistema UV/CA (Figura 3). Estos resultados indicarían que la adsorción del DTZ sobre el carbón activado no sería la única causa responsable del incremento en la velocidad de eliminación del mismo en el sistema UV/CA, sino que habría que considerar otro tipo de contribución por parte del carbón activado al proceso global de eliminación.

Con el fin de comprender mejor el papel del carbón activado en el proceso de eliminación mediante UV/CA del DTZ se determinó el porcentaje de eliminación denominado “*efecto sinérgico*” de los carbones. Este valor ha sido calculado restando la contribución adsortiva y contribución fotolítica al porcentaje global de eliminación en el sistema UV/carbón activado (Ecuación. 18). Los resultados se muestran en la Tabla 7.

$$\% S_{UV/CA} = \% D_{UV/CA} - \% D_{UV} - \% A_{CA} \quad (18)$$

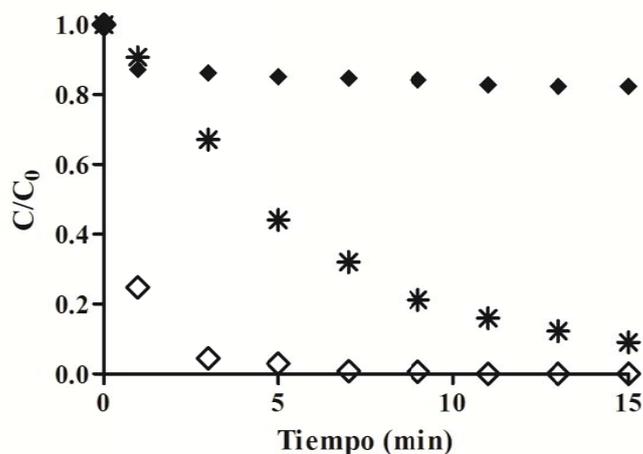


Figura 3. Degradación de DTZ mediante el proceso UV/CA. Fotólisis directa (*), adsorción sobre el carbón activado Witco (◆), UV/W (◇). $[DTZ]_0 = 25 \text{ mg l}^{-1}$; pH 6.5; T 298K.

Donde $\% S_{UV/CA}$ es el porcentaje de eliminación de DTZ debido al efecto sinérgico de la presencia de carbón activado durante la exposición a radiación UV, $\% D_{UV/CA}$ es el porcentaje de degradación de DTZ en el proceso fotocatalítico de UV/CA, $\% D_{UV}$ es el porcentaje de degradación del compuesto por fotólisis directa, $\% A_{CA}$ es el porcentaje de DTZ eliminados por adsorción sobre el carbón activado.

Los resultados presentados en la Tabla 7 indican que entre todos los carbones comerciales estudiados, el carbón S es el que presenta una mayor contribución adsortiva al proceso global de eliminación, mientras que el carbón W es que presenta la menor capacidad de adsorción de todos ellos. Sin embargo, es interesante destacar que el carbón W es el carbón que presenta un mayor efecto sinérgico al proceso de eliminación del DTZ mediante el proceso UV/CA, con más de un 53 % de contribución sinérgica después del primer minuto de tratamiento.

Tabla 7. Porcentaje de eliminación sinérgica y constantes de velocidad para la eliminación del DTZ mediante UV/CA $[DTZ]_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 6.5; T 298K.

Núm. Exp.	Carbón activo	K_{OB} (min^{-1}) (15 min)	% degradación UV (1 min)	% eliminación adsorción (1 min)	% eliminación UV/CA (1 min)	% eliminación sinérgica (1 min)
4	C	0.45 ± 0.02	9.29	14.20	51.50	28.01
5	C-H \bullet	0.93 ± 0.08	9.29	11.70	49.79	28.80
6	C- e_{aq}^-	0.67 ± 0.08	9.29	11.60	44.61	23.72
7	C-HO \bullet	1.05 ± 0.05	9.29	17.00	53.99	27.70
8	C-0	2.05 ± 0.00	9.29	12.90	87.09	64.90
9	M	0.63 ± 0.08	9.29	18.70	66.60	38.61
10	M-H \bullet	1.25 ± 0.16	9.29	30.40	65.38	25.69
11	M- e_{aq}^-	0.85 ± 0.06	9.29	0.86	65.04	54.89
12	M-HO \bullet	1.11 ± 0.07	9.29	17.00	62.36	36.07
13	M-0	1.19 ± 0.15	9.29	12.40	53.05	31.36
14	S	0.68 ± 0.07	9.29	28.80	71.00	32.91
15	S-H \bullet	1.08 ± 0.12	9.29	8.49	45.00	27.22
16	S- e_{aq}^-	0.51 ± 0.02	9.29	9.07	32.49	14.13
17	S-HO \bullet	1.12 ± 0.03	9.29	14.80	64.10	39.91
18	S-0	1.60 ± 0.00	9.29	7.67	47.00	30.04
19	W	1.05 ± 0.09	9.29	12.80	75.20	53.11
20	W-H \bullet	1.19 ± 0.00	9.29	1.04	69.47	59.14
21	W- e_{aq}^-	2.53 ± 0.00	9.29	1.02	100	89.69
22	W-HO \bullet	2.63 ± 0.00	9.29	1.67	92.81	81.85
23	W-0	0.81 ± 0.03	9.29	8.23	62.87	45.35

En la Figura 4, se presenta la evolución de la contribución sinérgica al proceso global de eliminación del DTZ mediante el sistema UV/CA, para los cuatro carbones comerciales estudiados.

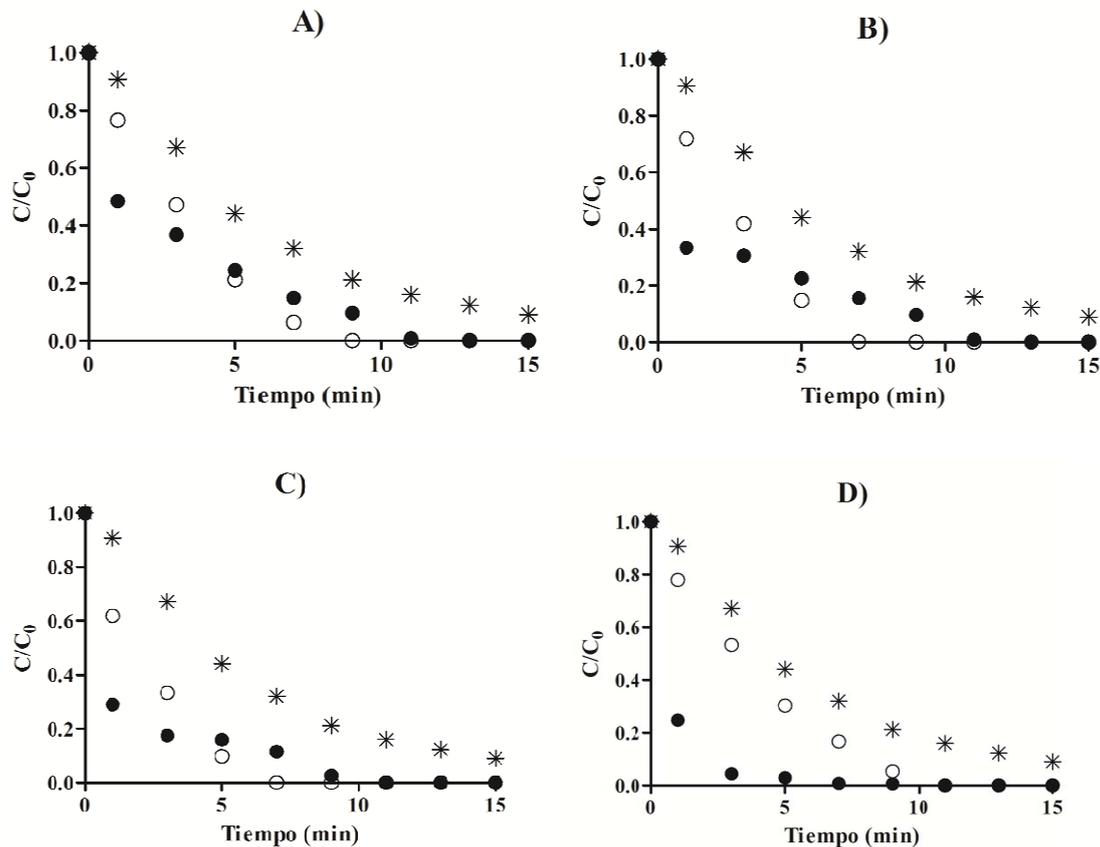


Figura 4. Eliminación del DTZ mediante el proceso UV/CA. Fotólisis directa (*), UV/CA (●), UV+adsorción (○); A) Ceca; B) Merck; C) Sorbo; D) C Witco. $[DTZ]_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 6.5; T 298K;

Los resultados obtenidos indican que, independientemente del carbón activado utilizado, la contribución sinérgica disminuye a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Este hecho podría ser debido a i) adsorción del DTZ y compuestos de degradación sobre la superficie del carbón activado que impiden el acceso de la radiación UV a los sitios activos del carbón activado y/o ii) modificaciones de las funcionalidades químicas presentes en la superficie del carbón activado por acción de la radiación UV que reducirían su actividad sinérgica. Con el fin de explicar los resultados obtenidos en la Figura 4, se llevaron a cabo experiencias de degradación del DTZ mediante el sistema UV/CA utilizando para ello carbones activados saturados en DTZ.

En la Figura 5, se muestran a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para el carbón S (carbón con mayor contribución adsorptiva al proceso global de eliminación) observándose que la adsorción de DTZ no es el efecto más importante en la reducción de la actividad sinérgica del carbón activado, ya que el comportamiento del carbón original y el carbón saturado es muy similar.

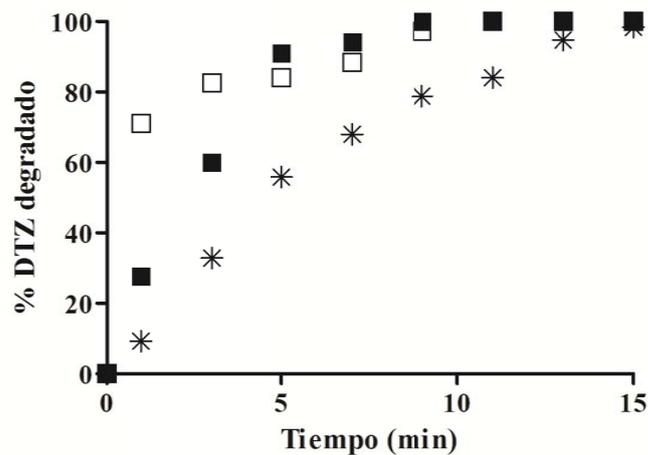


Figura 5. Degradación del DTZ mediante el sistema UV/CA utilizando carbones activados saturados. Fotólisis directa (*), UV/Sorbo (□), UV/Sorbo saturado (■). $[DTZ]_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 6.5; T 298K.

Al intentar relacionar los resultados presentados en la Figura 4 y Tabla 7 con los cuatro carbones comerciales utilizados y sus características químicas y texturales presentados en la Tablas 2-5, no se observó una clara relación con ninguna de ellas.

3.3- Influencia de la química superficial del carbón activado en la degradación de DTZ mediante el proceso UV/CA.

Se decidió llevar a cabo el estudio con series de carbones sometidos a diferentes tratamientos de irradiación gamma para poder establecer. Este hecho permitía obtener carbones de diferente química superficial (Tablas 3 y 5) sin que se modificasen las características texturales de los mismos (Tabla 2). Así, aparecen los carbones tratados con agentes reductores (electrones solvatados, e_{aq}^- , y átomos de hidrógeno, H^\bullet) y carbones tratados con agentes oxidantes (radicales HO^\bullet). La nomenclatura utilizada para denominar los carbones resultantes de dicho tratamiento, así como las características

químicas y texturales de los distintos carbones utilizados, se presentaron en las Tablas 1-5 de la sección experimental. Una mayor discusión acerca del efecto que tiene la radiación gamma sobre las características texturales y químicas de los carbones activados puede encontrarse en el Capítulo IV de la presente Tesis Doctoral

En la Figura 6, se presenta la evolución de la concentración relativa de DTZ mediante UV/CA para la cuatro serie de carbones activados. En la Tabla 7 se presenta las constantes cinéticas obtenidas, así como la contribución sinérgica al proceso global.

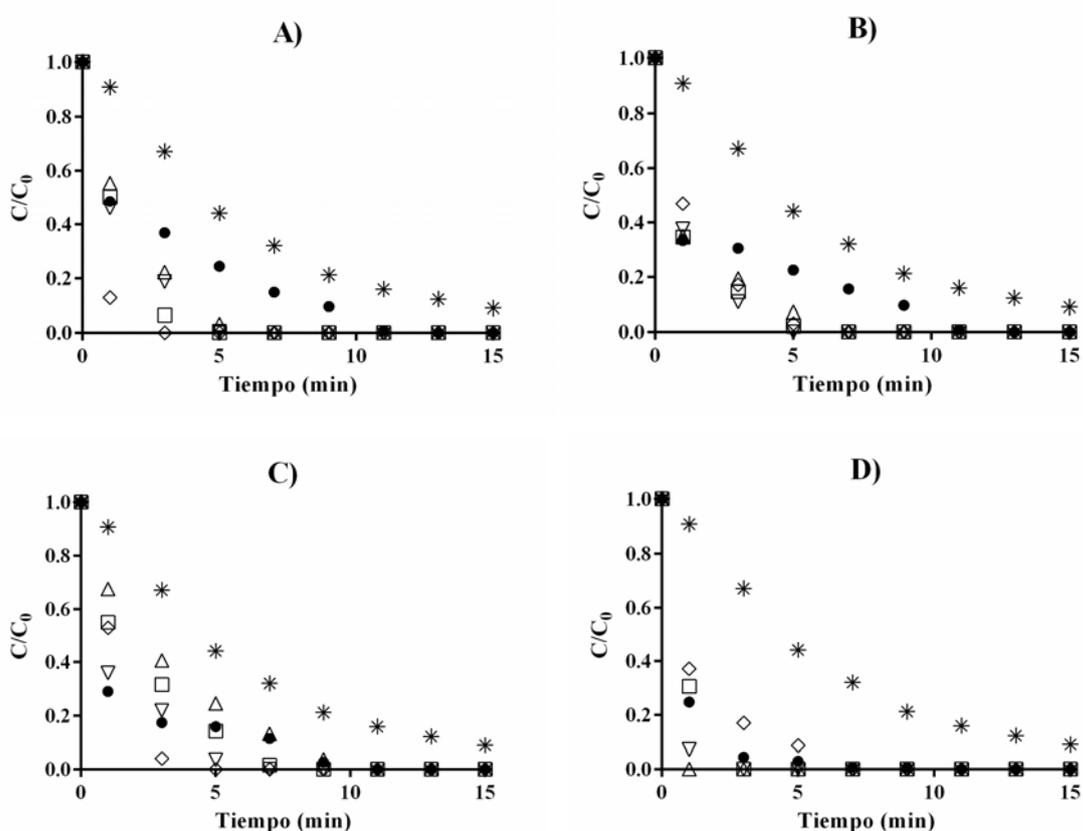


Figura 6. Evolución del porcentaje de degradación de DTZ mediante el sistema UV/CA, con las cuatro series de carbones. Fotólisis directa (*), UV/CA (●), UV/CA-H•(□), UV/CA-e_{aq}⁻ (△), UV/CA-HO•(▽), UV/CA-0 (◇); A) Ceca; B) Merck; C) Sorbo; D) Witco. [DTZ]₀= 25 mg L⁻¹; pH 6.5; T 298K.

Nos centraremos en primer lugar en discutir los resultados del carbón W (Figura 6D) ya que es el carbón comercial que presentaba una mayor actividad sinérgica. Los resultados obtenidos muestran que los carbones que incrementan en mayor medida la velocidad de eliminación del DTZ del medio, son los carbones W-e_{aq}⁻, W-HO•, mientras

que las muestra tratada con átomos de hidrógeno ($W-H^{\bullet}$) no aumenta considerablemente la velocidad de eliminación. Además, si observamos la contribución sinérgica al proceso global de eliminación después de un minuto de tratamiento (Tabla 7), podemos ver cómo las muestras $W-e_{aq}^{-}$, $W-HO^{\bullet}$ incrementan considerablemente este parámetro con respecto a la muestra inicial (W). Estos resultados parecen indicar que, independientemente del tratamiento que se aplicase (agentes oxidantes o reductores), el carbón activado incrementaba su actividad sinérgica. Examinando las propiedades químicas de los carbones tratados (Tabla 5), observamos que en ambos tratamientos aumenta el porcentaje de grupos $-Ph-OH$, $C-O$ (Esther anhídrido) con respecto al carbón original. Con el fin de confirmar que estos grupos participaban en la actividad sinérgica del carbón activado, se llevó a cabo el tratamiento de muestras del resto de carbones comerciales utilizados, en las mismas condiciones experimentales. La evolución del porcentaje de degradación en función del tiempo de tratamiento, en presencia de carbón activado, así como el porcentaje sinérgico determinado para un minuto de tratamiento se presentan en la Figura 6 y Tabla 7, respectivamente.

Los resultados muestran que, independientemente de la muestra de carbón activado considerado, la actividad sinérgica del mismo se ve potenciada por el tratamiento con radiación gamma. Sin embargo, este comportamiento no es general para todos los carbones activados, sino que depende del material de partida. Así, para el caso del carbón W, la actividad sinérgica varía en el orden $W-HO^{\bullet} > W-e_{aq}^{-} > W-H^{\bullet} > W > W-O$, mientras que en el caso del carbón M varía en el orden $M-H^{\bullet} > M-O > M-HO^{\bullet} > M-e_{aq}^{-} > M$. Al relacionar los datos presentados en la Figura 6 y Tabla 7 con las propiedades texturales y químicas de los carbones activados, no se pudo establecer ninguna tendencia general entre las 20 muestras estudiadas, si bien es interesante destacar que las muestras que presentaban mayor porcentaje de oxígeno superficial y entre ellas, las que presentaban mayor porcentaje de grupos de ester, anhídridos así como mayor porcentaje de átomos de carbono con hibridación sp^2 , son las que potencian en mayor medida, la actividad sinérgica del carbón activado.

Los resultados presentados en la Figura 6 y Tabla 7, indican que no todos los materiales de carbón muestran el mismo comportamiento bajo luz UV, lo que revela que existe

alguna propiedad en los carbones que determina el mayor o menor grado de efectividad del proceso. Para poder explicar estos resultados, fue necesario analizarlos desde un punto de vista de un proceso fotocatalítico en el cual, ante la ausencia de los típicos semiconductores adicionados, el propio carbón estuviese actuando como fotocatalizador. Para ello es necesario llevar a cabo la determinación del band-gap (E_g) de los carbones activados. A partir de la obtención de los espectros de reflectancia difusa (DRS), se estudiaron las propiedades electrónicas de los materiales mediante la teoría de Kubelka-Munk [25-27]. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión de forma que la radiación reflejada puede definirse en función de las constantes de absorción (k) y dispersión (s), tal y como se muestra en la Ecuación 18:

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{S} \quad (18)$$

Donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk que corresponde a la absorbancia, R_∞ es la reflectancia de una muestra con un espesor infinito con respecto a un estándar (sulfato de bario) para cada longitud de onda medida, K es el coeficiente de absorción, y S es el coeficiente de dispersión. Si suponemos que la dispersión del material es constante para el rango de longitud de onda que se está midiendo, entonces la Ecuación 18 depende sólo del coeficiente de absorción, convirtiendo la reflectancia en el coeficiente de absorción equivalente, α (Ecuación 19).

$$F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \alpha \quad (19)$$

Para diferentes mecanismos de transición, se ha demostrado que, en el proceso de absorción, la energía de los fotones incidentes y la energía de la banda prohibida (E_g) del material, guardan la siguiente relación [28, 29]

$$\alpha \cdot hu = C(hu - E_g)^n \quad (20)$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal del material, h es la constante de Planck ($4.136 \times 10^{-15} \text{ eV s}^{-1}$), C es una constante de ajuste del modelo, $h\nu$ es la energía del fotón (eV), E_g es la energía de banda prohibida (eV), y n es la constante que determina el tipo de transición óptica, con valores de $n=2$ para transiciones indirectas permitidas, $n= 3$ para transiciones indirectas prohibidas, $n=1/2$ para transiciones directas permitidas, $n= 3/2$ para transiciones directas prohibidas.

Sustituyendo la Ecuación 19 en la Ecuación 20, se obtiene la Ecuación 21.

$$(F(R) \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}} = C(h\nu - E_g) \quad (21)$$

Por tanto, a partir de la ecuación anterior, representado $(F(R) \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs $h\nu$, es posible determinar E_g .

Existe controversia a la hora de determinar el valor de E_g , tanto en el valor asignado a n , como en la forma de calcular el band gap, tal y como muestra López, R. et al, en su estudio comparativo [27]. En nuestro caso, para obtener E_g , se ha representado $(F(R) \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs $h\nu$, considerando $n=1/2$ para transiciones directas permitidas de band gap [28, 30, 31]. Por otra parte, para minimizar el error de ajuste, se ha realizado un doble ajuste lineal, y se ha determinado el valor de E_g , como el punto de corte de ambas rectas, tal y como propone Chan, G. H., et al [32]. A modo de ejemplo, en la Figura 7 se muestra la determinación de E_g realizado para los carbones activados W y W-e_{aq}⁻. Los resultados obtenidos para todas las muestras de carbón activado utilizadas se presentan en la Tabla 8.

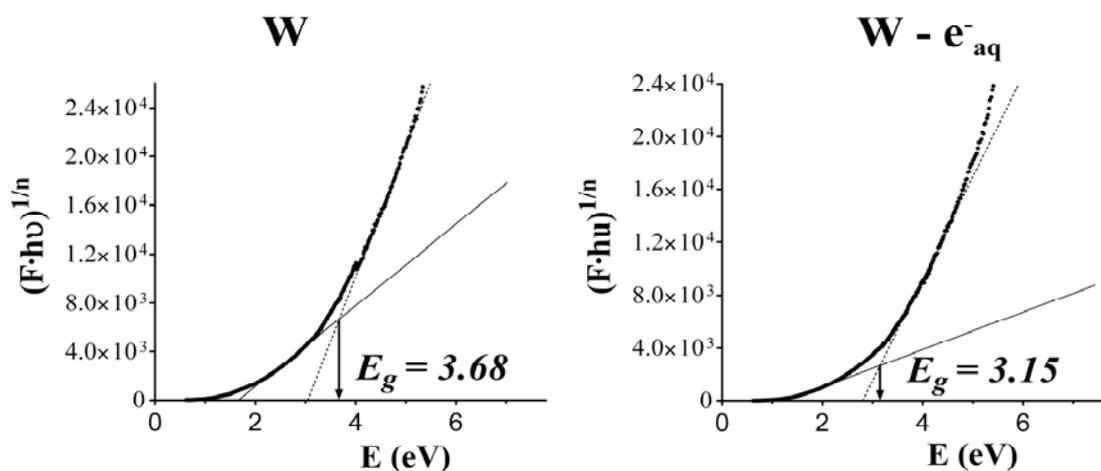


Figura 7. Cálculo del band gap E_g de los carbones activados W y $W-e_{aq}^-$ [32].

Tabla 8. Valores de band-gap (E_g) de los carbones activados, calculados según el método Kubelka-Munk[25, 26, 32].

Carbón	E_g (eV)
C	3.65 ± 0.03
C-H \bullet	3.36 ± 0.02
C- e_{aq}^-	3.14 ± 0.02
C-HO \bullet	3.00 ± 0.02
C-0	3.04 ± 0.02
M	3.50 ± 0.02
M-H \bullet	3.13 ± 0.02
M- e_{aq}^-	3.20 ± 0.02
M-HO \bullet	3.23 ± 0.02
M-0	3.33 ± 0.02
S	3.58 ± 0.02
S-H \bullet	3.63 ± 0.02
S- e_{aq}^-	3.16 ± 0.02
S-HO \bullet	2.92 ± 0.02
S-0	2.98 ± 0.02
W	3.68 ± 0.02
W-H \bullet	3.35 ± 0.02
W- e_{aq}^-	3.15 ± 0.02
W-HO \bullet	3.10 ± 0.02
W-0	3.23 ± 0.02

A la vista de los resultados presentados en la Tabla 8, los carbones activados se comportan como materiales semiconductores y por tanto como materiales fotoactivos en presencia de radiación ultravioleta pues todos los valores de E_g determinados son inferiores a 4 eV. Además, se observa que el tratamiento con radiación gamma originó la reducción en los valores de banda prohibida de los materiales y que, en una misma serie de carbones comerciales, se cumple que los valores de E_g menores se corresponden con valores de K_{OB} mayores (Tabla 7), especialmente en las series con un mayor descenso en el band-gap. Es interesante destacar que, la serie Witco es la que presenta unos rendimientos mayores, aunque sus valores de E_g no son los menores del conjunto de carbones activados. Este hecho podía ser debido a la presencia de heteroátomos de azufre en la composición del carbón Witco, el cual presenta mayores porcentajes de azufre que en el resto de series de carbón (Tabla 3). La presencia de azufre provoca un aumento de átomos de carbono con hibridación sp^2 de los carbones [33, 34] la cual facilita el tránsito de electrones, principales desencadenantes del proceso fotocatalítico que degrada el compuesto. Este hecho queda demostrado al observar los valores de la relación de átomos de carbono con hibridación sp^3/sp^2 que presentan los carbones activados (Tabla 5), pues un descenso en el valor de dicha relación, es decir, una mayor cantidad de hibridación sp^2 , favorece el incremento de las velocidades de reacción (K_{OB} , Tabla 7). Hay que señalar que la hibridación sp^2 aumenta en los materiales modificados con radiación gamma, motivo por el cual suelen presentar mejores comportamientos en el proceso que se analiza. Por lo tanto, no sólo el descenso en los valores de E_g favorece la actividad fotocatalítica de los carbones, sino que hay que añadir la cantidad de átomos de carbono con hibridación sp^2 que tenga el material. Así, la serie Witco, aun no siendo la que menores valores de E_g presenta, es la que mejores rendimientos obtiene, gracias a la mayor cantidad de hibridación sp^2 , la cual es elevada incluso en el carbón original.

Al relacionar los valores de E_g con las propiedades químicas de los carbones activados estudiados, se observó una clara relación entre el porcentaje de oxígeno superficial. Como se muestra en la Figura 8, hay que destacar que, para todas las series de carbones, a medida que aumenta el porcentaje de oxígeno superficial, los valores de E_g determinados disminuyen, mejorando con ello la actividad fotoactiva del material. Cabe

señalar que existe un valor de E_g a partir del cual no disminuye más aunque se incremente el porcentaje de oxígeno superficial, oscilando dicho valor alrededor de 3 eV.

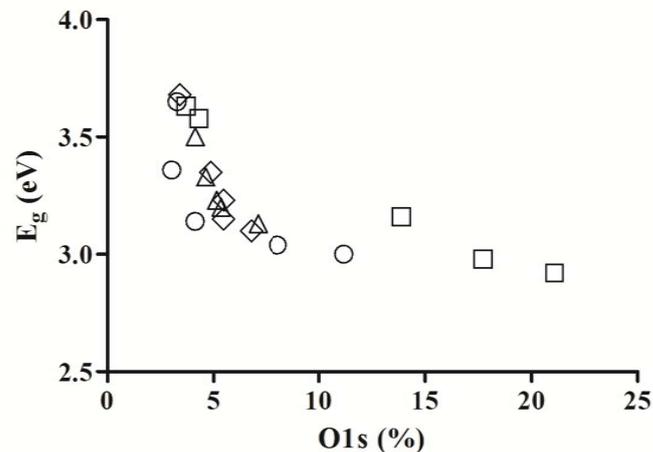
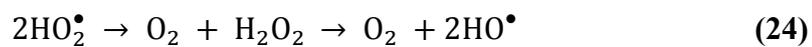
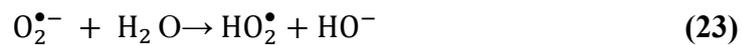


Figura 8. Relación entre E_g y el oxígeno total superficial del carbón, para las cuatro series de carbones activados. Ceca (\circ), Merck (\triangle), Sorbo (\square) y Witco (\diamond).

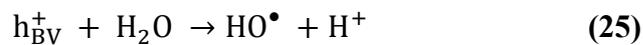
Esta relación resulta de gran interés en el análisis del comportamiento del carbón como semiconductor de partículas cargadas, pues una reducción del valor de E_g en los carbones, se traduce en una menor energía que es necesaria para generar la promoción de electrones. Este hecho indicaría que la introducción de átomos de oxígeno en las capas grafénicas, origina un mayor número de electrones en la capa de valencia, lo que da lugar a que la energía necesaria para promocionar los electrones, y por tanto menor valor de E_g .

A partir de estos resultados se podría indicar el mecanismo por el cual los carbones activados presentan actividad fotoactiva. En este sentido, los fotones procedentes de la luz UV incidirían sobre los carbones activados, generando pares electrón-hueco al ser irradiados con una cantidad suficiente de energía como para que se promuevan electrones desde la capa de valencia a la capa de conducción. Los electrones fotogenerados podrían propagarse a través de las capas grafénicas y alcanzar tanto moléculas del compuesto adsorbido como moléculas de oxígeno. Los electrones reducen el O_2 adsorbido para formar radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$) el cual puede reaccionar con la molécula de agua, desencadenando la formación de especies

radicalarias oxidantes[35] que interaccionarán con el compuesto, contribuyendo a su degradación (Reacciones 22-24). Además, la presencia de oxígeno adsorbido evita la recombinación del electrón con el hueco (Reacción 22), lo que permite la interacción de la molécula de agua con el hueco libre y el aumento de la eficiencia del proceso fotocatalítico.



Los huecos (h^+) son los responsables directos de la generación de radicales hidroxilo mediante su interacción con grupos HO^- de la superficie del carbón y por la captura de la molécula de agua, para generar iones HO^- susceptibles de interaccionar con otros h^+ y producir más radicales hidroxilo (Reacción 25).



De esta forma, el DTZ podría oxidarse por la actuación de los radicales hidroxilo sobre dobles enlaces, anillos aromáticos o retirando hidrógenos de la molécula (Figura 9).

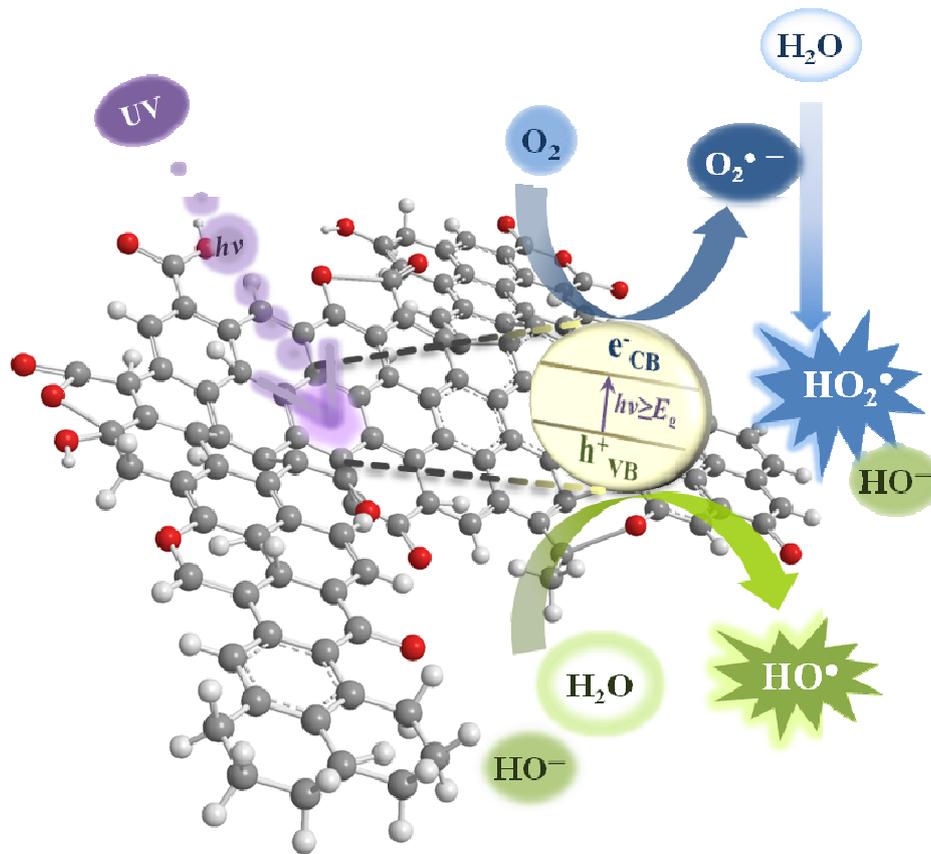


Figura 9. Mecanismo de actuación del carbón activado como fotocatalizador en presencia de luz ultravioleta.

3.4- Influencia de la presencia de oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto desempeña un papel muy importante en los procesos fotocatalíticos. En la Figura 10, se presentan los resultados al llevar a cabo la fotodegradación en presencia de carbón como catalizador y burbujeando nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno disuelto. Los resultados muestran que la velocidad de eliminación del DTZ mediante el sistema UV/CA se ve afectada considerablemente por este parámetro, disminuyendo la velocidad de eliminación al eliminar el oxígeno de la disolución. De hecho, se puede observar cómo los porcentajes de degradación obtenidos para los distintos carbones en ausencia de oxígeno disuelto se igualan y se van aproximando a la degradación debida a la fotólisis. Este hecho confirma el mecanismo propuesto anteriormente ya que la inexistencia de oxígeno disuelto en el medio, provoca un menor porcentaje de degradación del compuesto, lo que se debe a que sólo quedaría actuando

el hueco h^+ transformando las moléculas de agua en radicales hidroxilo y se estaría produciendo el efecto de recombinación electrón-hueco, ya que no hay oxígeno que actué como atrapador del electrón.

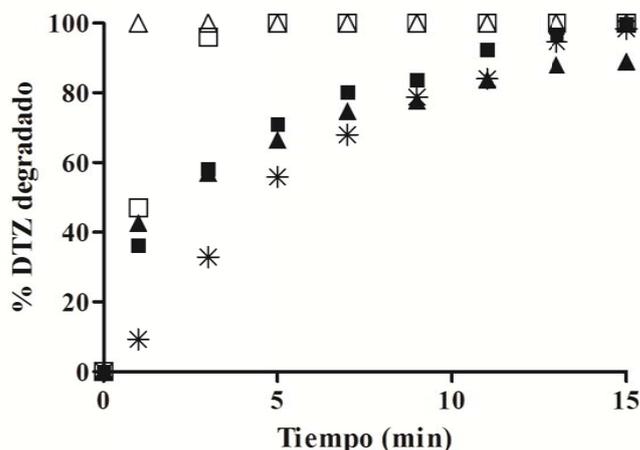


Figura10. Influencia del oxígeno disuelto en la degradación de DTZ mediante el proceso UV/CA. Fotólisis directa (*), UV/S-0 con oxígeno disuelto (□), UV/S-0 sin oxígeno disuelto (■), UV/W- e^-_{aq} con oxígeno disuelto (△), UV/W- e^-_{aq} sin oxígeno disuelto (▲). $[DTZ]_0 = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 6.5; T 298K.

Estos resultados explicarían el hecho de que la actividad sinérgica disminuyese en función del tiempo de tratamiento observado en la Figura 6. El consumo del oxígeno disuelto a medida que aumenta el tiempo de tratamiento provoca una disminución de la actividad sinérgica del carbón activado en el sistema UV/CA.

3.5- Reutilización de carbones activados en el proceso UV/CA

Por último, se analizó un aspecto más que debe cumplir el carbón activado, si está actuando como fotocatalizador, y es la prolongación de su actividad en el tiempo. Para ello, a diferentes concentraciones de DTZ, se estudió la capacidad fotocatalizadora de los carbones W, W- e^-_{aq} , S y S-0, recuperándolos y reutilizándolos en un nuevo experimento de fotodegradación y se analizaron las propiedades químicas y texturales de los carbones sometidos a tratamiento de radiación UV. Cabe resaltar, el hecho de que estos carbones reutilizados presentan anulada su capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 11 y en las Tablas 9 y 10. Así, se puede observar

que, todos los carbones activados reutilizados presentaron una actividad similar a los obtenidos para los carbones originales (Figura 11).

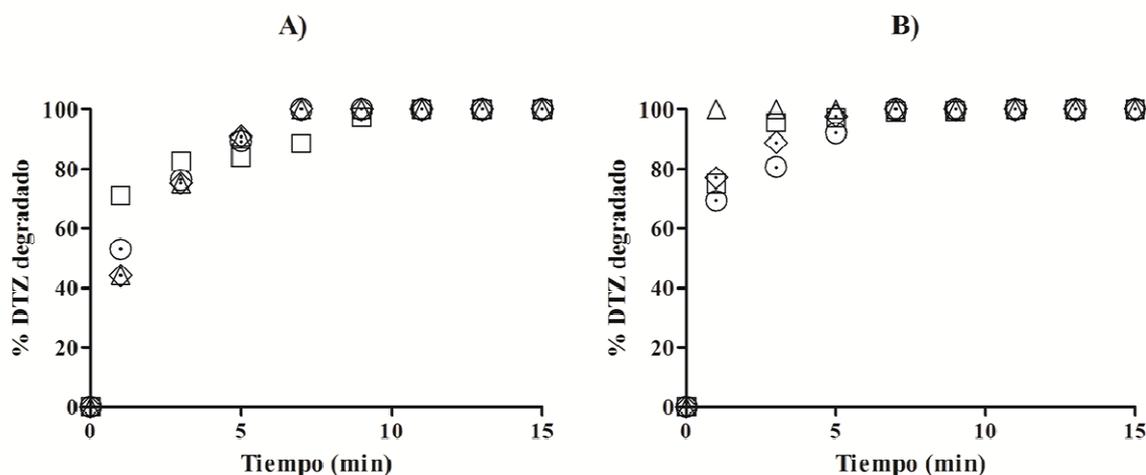


Figura 11. Influencia de la reutilización de carbones en el proceso de eliminación del DTZ mediante UV/CA. A) Serie Sorbo: UV/S (□), UV/S reutilizado (⊙), UV/S-0 (Δ), UV/S-0 reutilizado (◇); B) Serie Witco: UV/W (□), UV/W reutilizado (⊙), UV/W-e_{aq} (Δ), UV/W-e_{aq} reutilizado (◇). [DTZ]₀= 25 mg·L⁻¹; pH 6.5; T 298K; Tiempo de experimentación 15 minutos; 5mg carbón en 30 ml de disolución. $\lambda=253.70\text{nm}$.

Por otro lado, se observó que la radiación UV no produce modificación alguna de la porosidad, presentando las muestras valores muy similares (Tabla 9). Además, se analizó por XPS, la química superficial de los carbones de la serie witco después de su exposición durante 3 y 15 minutos de radiación UV; estos resultados se muestran en la Tabla 10 e indican la inexistencia de modificaciones en la superficie del carbón tras su interacción con los agentes que intervienen en el proceso, constituyendo ésta una prueba más del papel que desempeña el carbón activado como fotocatalizador al incidir sobre él radiación luminosa. Estos resultados pondrían de manifiesto que la actividad fotocatalítica del carbón activado se mantiene y que la radiación UV no produce modificaciones químicas ni texturales sobre el material.

Tabla 9. Características texturales de los carbones activados irradiados con luz UV ($\lambda = 253.70$ nm). Tiempo de exposición 15 minutos.

Carbón	$S_{\text{BET}}^{\text{a)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{T}}(\text{N}_2)^{\text{b)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{P}}(\text{N}_2)^{\text{c)}$ (nm)	$S_{\text{Ext}}^{\text{d)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_0(\text{N}_2)/V_0(\text{CO}_2)^{\text{e)}$
W	792	0.39	1.96	20.23	1.39
W-0	796	0.40	1.95	20.20	1.40

^{a)} Área superficial determinada por isotermas de adsorción de N_2 a 77K. ^{b)} Volumen total de poros calculado para $p/p_0 = 0.99$; ^{c)} Anchura media de poros determinada para un modelo cilíndrico. ^{d)} Superficie externa determinado por el método t. ^{e)} Relación entre el volumen total determinado por N_2 (77K) y por CO_2 (273 K).

Tabla 10. Grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón tras su irradiación con luz UV. pH 6.5; T 298K; Tiempo de muestreo: 3 y 15 minutos. $\lambda = 253.70$ nm.

Carbón	Tiempo de muestreo	C=O (Quinona)	C=O (Esther, Carbonilo)	R-OH, C-O-C	Ph-OH, C-O (esther, anhídrido)	O1s (%)
W	0	31.95	21.27	24.36	11.15	3.42
W	3	25.83	26.33	25.51	10.61	4.69
W	15	24.87	28.76	21.52	15.39	5.22
W-H \bullet	0	32.93	23.68	21.91	11.11	4.87
W-H \bullet	3	28.45	24.12	24.04	12.38	4.96
W-H \bullet	15	31.85	24.11	18.68	12.39	4.72
W- e_{aq}^-	0	31.24	20.20	21.16	14.77	5.46
W- e_{aq}^-	3	37.14	26.88	17.94	7.85	5.47
W- e_{aq}^-	15	33.13	19.89	22.23	13.96	5.12
W-HO \bullet	0	33.18	25.42	10.35	21.93	6.78
W-HO \bullet	3	32.42	24.54	18.36	14.90	5.92
W-HO \bullet	15	34.38	27.48	15.00	15.22	6.33
W-0	0	31.05	21.50	21.28	14.51	5.48
W-0	3	34.70	24.82	19.16	11.09	5.40
W-0	15	31.78	22.83	23.16	11.12	5.73

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que la velocidad de fotodegradación directa del DTZ no se ve influenciada por el pH de la disolución.

La presencia del carbón activado durante el proceso de degradación del DTZ, acelera considerablemente la velocidad de eliminación del mismo, independientemente del carbón activado utilizado. Los resultados obtenidos indican que es el carbón comercial Witco es el carbón que presenta un mayor efecto sinérgico en el proceso de eliminación del DTZ mediante el proceso UV/CA, con más de un 53 % de contribución sinérgica después del primer minuto de tratamiento.

Los resultados indican que, independientemente de la muestra de carbón activado considerado, la actividad sinérgica del mismo se ve potenciada por el tratamiento con radiación gamma.

No se observó una clara relación entre las propiedades texturales y químicas de los carbones activados utilizados y su contribución sinérgica, si bien es interesante destacar que las muestras que presentaban mayor porcentaje de oxígeno superficial y entre ellas, las que tenían mayor porcentaje de grupos de éster, anhídridos así como mayor porcentaje de átomos de carbono con hibridación sp^2 , son las que potencian en mayor medida, la actividad sinérgica del carbón activado.

La determinación del band-gap de los carbones activados utilizados demostró que estos materiales se comportan como materiales semiconductores y por tanto, como materiales fotoactivos en presencia de radiación ultravioleta pues todos los valores de E_g determinados son inferiores a 4 eV. Además, se observa que el tratamiento con radiación gamma originó la reducción en los valores de banda prohibida de los materiales y que, en una misma serie de carbones comerciales, se cumple que los valores de E_g menores se corresponden con valores de K_0 mayores. Hay que señalar que el porcentaje de átomos de carbono con hibridación sp^2 aumenta en los materiales

modificados con radiación gamma, motivo por el cual suelen presentar mejores comportamientos en el proceso.

Por último cabe destacar que i) los carbones activados reutilizados presentaron una actividad similar a los obtenidos para los carbones originales ii) la presencia de oxígeno disuelto potencia la velocidad de eliminación del DTZ mediante UV/CA y ii) los carbones activados no sufren ninguna modificación química y textural por la acción de la radiación UV.

A partir de estos resultados, se pudo proponer el mecanismo de acción del carbón activado en el proceso fotocatalítico de eliminación del DTZ, donde el carbón activado actúa como fotocatalizador promoviendo electrones de la capa de valencia a la de conducción y potenciando la generación de radicales HO[•] en el medio.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Carey, J.H., J. Lawrence, and H.M. Tosine, *Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976. **16**(6): p. 697-701.
2. Ahmed, S., et al., *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 311-330.
3. Leon, C.A. and L.R. Radovic, *Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces*. Chemistry and Physics of Carbon, 1994. **24**: p. 213-310.
4. Shan, A.Y., T.I.M. Ghazi, and S.A. Rashid, *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*. Applied Catalysis A: General, 2010. **389**(1-2): p. 1-8.
5. Teh, C.M. and A.R. Mohamed, *Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic*

- compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(5): p. 1648-1660.
6. Figueiredo, J.L. and M.F.R. Pereira, *The role of surface chemistry in catalysis with carbons. Catalysis Today*, 2010. **150**(1–2): p. 2-7.
 7. Matos, J., et al., *Eco-friendly TiO₂-AC photocatalyst for the selective photooxidation of 4-chlorophenol. Catalysis Letters*, 2009. **130**(3-4): p. 568-574.
 8. Rodríguez-reinoso, F., *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon*, 1998. **36**(3): p. 159-175.
 9. Wang, W., C.G. Silva, and J.L. Faria, *Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts. Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **70**(1–4): p. 470-478.
 10. Haro, M., L.F. Velasco, and C.O. Ania, *Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO₂. Catalysis Science and Technology*, 2012. **2**(11): p. 2264-2272.
 11. Velasco, L.F., et al., *Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation. Carbon*, 2012. **50**(1): p. 249-258.
 12. Velasco, L.F., et al., *Photoinduced reactions occurring on activated carbons. A combined photooxidation and ESR study. Applied Catalysis A: General*, 2013. **452**(0): p. 1-8.
 13. Mezyk, S.P. and D.M. Bartels, *Temperature dependence of hydrogen atom reaction with nitrate and nitrite species in aqueous solution. Journal of Physical Chemistry A*, 1997. **101**(35): p. 6233-6237.
 14. Rivera-Utrilla, J. and M. Sánchez-Polo, *Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. **39**(4): p. 319-329.

15. Sánchez-Polo, M. and J. Rivera-Utrilla, *Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone*. Carbon, 2003. **41**(2): p. 303-307.
16. Álvarez, P.M., et al., *The influence of various factors on aqueous ozone decomposition by granular activated carbons and the development of a mechanistic approach*. Carbon, 2006. **44**(14): p. 3102-3112.
17. Rivera-Utrilla, J. and M. Sánchez-Polo, *Ozonation of naphthalenesulphonic acid in the aqueous phase in the presence of basic activated carbons*. Langmuir, 2004. **20**(21): p. 9217-9222.
18. Sánchez-Polo, M., U. Von Gunten, and J. Rivera-Utrilla, *Efficiency of activated carbon to transform ozone into $\cdot OH$ radicals: Influence of operational parameters*. Water Research, 2005. **39**(14): p. 3189-3198.
19. Atinault, E., et al., *Scavenging of and OH radicals in concentrated HCl and NaCl aqueous solutions*. Chemical Physics Letters, 2008. **460**(4-6): p. 461-465.
20. Buxton, G.V., et al., *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($HO^{\bullet}/O^{\bullet-}$) in Aqueous Solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 2593-2600.
21. Ershov, B.G., et al., *A pulse radiolysis study of the oxidation of Br⁻ by Cl₂ ·- in aqueous solution: Formation and properties of ClBr·*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(10): p. 1872-1875.
22. LaVerne, J.A., M.R. Ryan, and T. Mu, *Hydrogen production in the radiolysis of bromide solutions*. Radiation Physics and Chemistry, 2009. **78**(12): p. 1148-1152.
23. Roth, O. and J.A. Laverne, *Effect of pH on H₂O₂ production in the radiolysis of water*. Journal of Physical Chemistry A, 2011. **115**(5): p. 700-708.

24. Sánchez-Polo, M. and J. Rivera-Utrilla, *Ozonation of naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbons prepared from petroleum coke*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **67**(1-2): p. 113-120.
25. Kubelka, P., *New contributions to the optics of intensely light-scattering materials*. Journal of the Optical Society of America, 1948. **38**(5): p. 448-457.
26. Kubelka, P. and F. Munk, *Ein beitrage zur optik der farbanstriche*. Z. Tech. Phys. (Leipzig) 12 1931: p. 593-601.
27. López, R. and R. Gómez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012. **61**(1): p. 1-7.
28. Adhikari, S., et al., *Optical band gap of nitrogenated amorphous carbon thin films synthesized by microwave surface wave plasma CVD*. Diamond and Related Materials, 2008. **17**(7-10): p. 1666-1668.
29. Escobar-Alarcón, L., et al., *An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films*. Applied Surface Science, 2007. **254**(1 SPEC. ISS.): p. 412-415.
30. Ahmad, N., N.A. Tahir, and M. Rusop, *Amorphous carbon thin films deposited by Thermal CVD using camphoric carbon as precursor*, 2012. p. 646-650.
31. Chen, T.S., S.E. Chiou, and S.T. Shiue, *The effect of different radio-frequency powers on characteristics of amorphous boron carbon thin film alloys prepared by reactive radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2013. **528**: p. 86-92.
32. Chan, G.H., et al., *Syntheses, structures, physical properties, and theoretical studies of CeM_xOS (M = Cu, Ag; x ≈ 0.8) and CeAgOS*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(20): p. 8264-8272.

33. Kumari, L., V. Prasad, and S.V. Subramanyam, *Effect of iodine incorporation on the electrical properties of amorphous conducting carbon films*. Carbon, 2003. **41**(9): p. 1841-1846.
34. Kumari, L. and S.V. Subramanyam, *Structural, optical and electrical properties of sulfur-incorporated amorphous carbon films*. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2009. **95**(2): p. 343-349.
35. Boehm, H.P., *Free radicals and graphite*. Carbon, 2012. **50**(9): p. 3154-3157.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES GENERALES

La revisión bibliográfica realizada en esta Tesis Doctoral describe la relevancia ambiental así como los procesos más recientes aplicados para llevar a cabo la eliminación del diatrizoato de sodio del agua destinada a consumo humano, aguas residuales, lodos y suelos. En general, el compuesto seleccionado se suelen encontrar en concentraciones muy variadas, siendo considerado como responsable de la generación de materia orgánica bioasimilable halogenada. La revisión realizada muestra también que hay numerosos procesos utilizados para la eliminación de estos compuestos de los diferentes medios, destacándose los procesos químicos y biológicos, sin embargo son los procesos de oxidación avanzada y las diferentes combinaciones de los mismos los más eficaces en la eliminación de los compuestos estudiados.

Los resultados obtenidos muestran que la eficacia del proceso de eliminación del diatrizoato mediante sistemas basados en sales de Fe (VI) muestran una elevada dependencia del pH de la disolución, obteniéndose una constante de velocidad más elevada, $1.74 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cuando en el medio predomina la especie ferrato de dihidrógeno. Es importante indicar que en el reactivo Fenton el porcentaje de DTZ eliminado es independiente de la concentración inicial de Fe^{2+} , siendo la concentración inicial de peróxido hidrógeno la variable que más influye en el proceso de eliminación. Por el contrario, en el sistema Fenton-like influyen tanto la concentración inicial de Fe^{3+} como la concentración inicial de H_2O_2 . Además, para una misma concentración inicial de diatrizoato y una concentración de H_2O_2 , Fe^{2+} y Fe^{3+} de 5 mg L^{-1} , el porcentaje degradado de diatrizoato es más elevado por el sistema Fenton-like que por el sistema Fenton.

En relación a los procesos de oxidación avanzada basados en el uso de radiación UV, se ha observado que el sistema UV/ H_2O_2 muestra una fuerte dependencia del pH y de la concentración inicial de H_2O_2 , presentando un efecto sinérgico favorable a concentraciones inferiores a 10.0 mM de H_2O_2 . Por otro lado, el sistema UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ muestra una mayor eficiencia que el sistema UV/ H_2O_2 , alcanzándose con el primero de ellos, una mayor constante de velocidad. Al estudiar la influencia que ejerce la matriz en los distintos PAOs considerados, se observa que, en los sistemas basados en sales de

hierro, disminuye notablemente el porcentaje de diatrizoato degradado, mientras que en los sistemas en los que se emplea radiación UV, se incrementa notablemente el porcentaje degradado de diatrizoato, así como la velocidad de reacción ya que la presencia de NOM y iones sulfato en SW, en las concentraciones determinadas, favorecen el proceso de eliminación.

La determinación de las constantes de velocidad del diatrizoato con los radicales hidroxilo, los electrones solvatados y los átomos de hidrógeno (principales productos generados en el proceso radiolítico del agua) ponen de manifiesto que la radiólisis se presenta como una alternativa prometedora en la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas. Los resultados obtenidos indican que la degradación del diatrizoato aumenta a medida que se incrementa la dosis. Además, se observó cómo la eficiencia del proceso disminuye con forme aumenta el tiempo de exposición. La constante de dosis es independiente de la tasa de dosis en el rango estudiado y depende ligeramente del pH de la disolución. Los resultados obtenidos señalan también que concentraciones bajas de H_2O_2 aumentan la eficacia del proceso, mientras que las concentraciones elevadas disminuyen significativamente la constante de dosis. Los resultados obtenidos para las matrices sugieren que son los radicales H^\bullet y los radicales HO^\bullet los productos radiolíticos involucrados, en mayor medida, en la degradación del diatrizoato. Además, mediante espectrometría de masas, se han identificado diferentes subproductos de degradación los cuales indican las vías de transformación del diatrizoato por sucesivas reacciones de hidrogenaciones y descarboxilación. Las cinéticas de toxicidad muestran que tanto el diatrizoato como los subproductos formados son tóxicos, siendo estos últimos más tóxicos que el compuesto de partida. Los valores determinados del Carbono Orgánico Total indican que el proceso radiolítico no mineraliza el diatrizoato y que únicamente, lo transforma en otros subproductos estables.

Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de diatrizoato degradado aumenta considerablemente en el sistema radiación gamma/carbón activado (GM/CA), frente a los valores obtenidos en el procedimiento radiolítico en ausencia de carbón activado, siendo este comportamiento dependiente del carbón activado empleado. Así, en primer lugar, se optimizó la cantidad de carbón activado necesaria para maximizar la cantidad

de compuesto eliminado mediante el sistema GM/CA. Los valores de las constantes de degradación determinadas para el sistema radiación gamma/carbón activado son superiores a las obtenidas para el proceso radiolítico, dándose un efecto sinérgico que favorece la eliminación del contaminante. Este efecto sinérgico observado es independiente de las propiedades texturales del carbón activado, no así de su composición química, siendo los carbones con un mayor contenido en oxígeno superficial y, concretamente, mayor contenido en grupos quinona, los que presentan una mayor actividad sinérgica. Además, es interesante destacar que para que se produzca el efecto sinérgico por parte del carbón activado, es necesario que exista interacción electrostática adsorbente-adsorbato, ya que cuando dicha interacción se ve dificultada el efecto sinérgico no se produce.

La presencia del carbón activado durante el proceso de fotodegradación del diatrizoato, acelera considerablemente la velocidad de eliminación del mismo, independientemente del carbón activado utilizado. Los resultados obtenidos indican que es el carbón comercial Witco es el carbón que presenta un mayor efecto sinérgico en el proceso de eliminación del diatrizoato mediante el proceso Ultravioleta/Carbón activado, con más de un 53 % de contribución sinérgica después del primer minuto de tratamiento. Los resultados indican que, independientemente de la muestra de carbón activado considerada, la actividad sinérgica del mismo se ve potenciada por el tratamiento con radiación gamma. No se observó una clara relación entre las propiedades texturales y químicas de los carbones activados utilizados y su contribución sinérgica, si bien es interesante destacar que las muestras que presentaban mayor porcentaje de oxígeno superficial y entre ellas, las que presentaban mayor porcentaje de grupos de éster, anhídridos así como mayor porcentaje de átomos de carbono con hibridación sp^2 , son las que potencian, en mayor medida, la actividad sinérgica del carbón activado. La determinación del band-gap de los carbones activados utilizados demostró que estos materiales se comportan como materiales semiconductores y por tanto como materiales fotoactivos en presencia de radiación ultravioleta pues todos los valores de E_g determinados son inferiores a 4 eV. Además, se observa que el tratamiento con radiación gamma originó la reducción en los valores de banda prohibida de los materiales y que, en una misma serie de carbones comerciales, se cumple que los valores de E_g menores se corresponden con valores de K_0 mayores. Hay que señalar que

el porcentaje de átomos de carbono con hibridación sp^2 aumenta en los materiales modificados con radiación gamma, motivo por el cual suelen presentar mejores comportamientos en el proceso. Por último cabe destacar que i) los carbones activados reutilizados presentaron una actividad similar a los obtenidos para los carbones originales ii) la presencia de oxígeno disuelto potencia la velocidad de eliminación del Diatrizoato mediante Ultravioleta/Carbón activado y iii) los carbones activados no sufren ninguna modificación química y textural por la acción de la radiación ultravioleta. A partir de estos resultados se pudo proponer el mecanismo de acción del carbón activado en el proceso fotocatalítico de eliminación del diatrizoato, donde el carbón activado actúa como fotocatalizador promoviendo electrones de la capa de valencia a la de conducción potenciando la generación de radicales HO^\bullet en el medio.