

Estudio de la degradación del ibuprofeno presente en aguas residuales mediante proceso foto-Fenton homogéneo

Los productos farmacéuticos son utilizados en grandes cantidades. Sin embargo, el estudio del comportamiento de estas sustancias dentro del ciclo del agua, su impacto en el medio ambiente y su posible incidencia sobre la salud de las personas no se ha desarrollado como debería. El estudio se realiza en una planta de tratamiento de aguas residuales ubicada en Asturias (España), donde se recogen aguas residuales urbanas y aguas hospitalarias. Se consideran los principios más activos vendidos en el área geográfica de influencia de la EDAR, con la intención de que estos compuestos serían los que más probabilidades de detección tendrían en la planta de aguas residuales. El ibuprofeno fue de los fármacos que se encontraba en mayor concentración en el influente de la EDAR. En este trabajo se ha estudiado la degradación de este contaminante emergente mediante el proceso de oxidación avanzada foto-Fenton homogéneo.

Palabras clave

Contaminantes emergentes, fármacos, oxidación avanzada, foto-Fenton homogéneo.

DEGRADATION STUDY OF IBUPROFEN IN WASTEWATER BY HOMOGENEOUS PHOTO-FENTON PROCESS

Pharmaceuticals are used in large quantities; however, the study of the behavior of these substances within the water cycle, their impact on the environment and their possible impact on human health has not been developed as it should. In a study carried out in a wastewater treatment plant located in Asturias (Spain), where urban wastewater, including hospital wastewater, are collected. Most active principles sold in the geographic area of influence of the WWTP were considered, with the intention that these compounds would be the most likely to be detected in the wastewater plant. Ibuprofen was the drug with the highest concentration in the influent of the WWTP. In this work, the degradation of this emerging pollutant has been studied through the homogeneous photo-Fenton advanced oxidation process.

Keywords

Emerging pollutants, pharmaceutical compounds, advanced oxidation, photo-Fenton process.

Julio Antonio Pérez Álvarez

director general de Operación en Aguas Tratadas del Valle de México (ATVM-PTAR Atotonilco), Acciona Agua

Susana Fernández

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, e Instituto Universitario de Biotecnología de Asturias, Universidad de Oviedo

Miguel Ferrero

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, e Instituto Universitario de Biotecnología de Asturias, Universidad de Oviedo

Jesús Sánchez Jimenez

gerente del Departamento de O&M Zona Norte II, Accion Agua

Pilar Suárez Corteguera

jefa de Planta en EDAR Baiña, Acciona Agua

Clara Huerta Rodríguez

técnica del Departamento de Depuración en EDAR Baiña, Acciona Agua

Jesús Fajardo Ibañez

técnico de Automatización y Control O&M Zona Norte II, Acciona Agua

María Remedios López Pacetti

técnica del Departamento de Depuración de Acciona Agua

María Eugenia Hernández

jefa de Servicio Depurar 7B, Acciona Agua

Angelina García Álvarez

jefa de Laboratorio en EDAR Baiña, Acciona Agua

1. INTRODUCCIÓN

Entre los distintos contaminantes emergentes que se encuentran en las aguas residuales están los fármacos, donde se engloban: principios activos, drogas de abuso, hormonas y esteroides.

En un estudio realizado sobre el influente de una EDAR sita en Asturias, que además de las aguas residuales urbanas recibe aguas hospitalarias pertenecientes al Área Sanitaria VII del Principado de Asturias, se concluyó que los compuestos con valores promedios más altos a la entrada de la planta son el acetaminofén (2,395 µg/L) y el ibuprofeno (0,645 µg/L) [1].

Los procesos de oxidación avanzada (POA) pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (HO·) altamente reactivos, ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$). Esta característica hace que sean de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos, principalmente, por abstracción de hidrógeno [2].

Estos procesos pueden ser una alternativa para la reducción o eliminación de fármacos en las aguas residuales. Las ventajas de los POA [3] son:

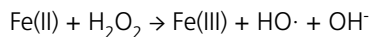
- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos).

- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.

- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.

Entre los diversos POA existentes, se ha seleccionado el foto-Fenton para el presente trabajo. El proceso Fenton es una alternativa especialmente relevante en el tratamiento de aguas residuales. Son procesos químicos basados, principalmente, en la generación de radicales hidroxilo que transforman los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos, tales como el dióxido de carbono y agua, mediante un proceso de oxidación. Este tipo de procesos son recomendables en aguas residuales resistentes a la biodegradación, por lo que su utilización podría contribuir en la solución de los problemas derivados de vertidos provenientes del sector industrial. Otra de las ventajas de este tipo de procesos es que cumple las pautas establecidas por los principios de la química verde, es decir, procesos de bajo impacto ambiental, que consigan una disminución de la utilización de energía y fomenten la utilización de catalizadores.

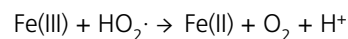
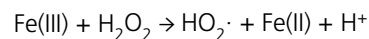
Existen dos tipos de procesos: Fenton y foto-Fenton. Las reacciones que se dan se muestran a continuación [4]:



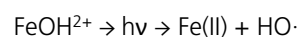
Como puede observarse, el proceso supone la adición de una sal de Fe(II) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al agua a tratar. Este tratamiento requiere de un pH ácido para que el Fe(II) añadido se mantenga en disolución y no se oxide a Fe(III). Los radicales hidroxilo generados durante la reacción son altamente oxidativos y no-selectivos, por lo que son capaces de descomponer una gran variedad de compuestos orgánicos. Cuando

el tratamiento se realiza en la oscuridad se denomina proceso Fenton y cuando se realiza en presencia de luz se denomina foto-Fenton.

El ión férrico que se forma puede reducirse por reacción con el peróxido y formar de nuevo el ión ferroso y radicales perhidroxilo ($\text{HO}_2\cdot$). El mecanismo global resulta de carácter catalítico. Para ello, es necesario que el peróxido se encuentre en exceso respecto a la cantidad de hierro añadida [4].



Cuando la reacción se realiza en presencia de una fuente de luz, aumenta la velocidad de degradación de los contaminantes, ya que se genera una dosis extra de radicales hidroxilo. El esquema de la reacción se muestra a continuación, y en este caso, el reciclaje de Fe(III) es posible a través de un proceso fotorreductor que requiere radiaciones de hasta 410 nm. Por tanto, ofrece la posibilidad de trabajar bajo luz solar en un proceso más económico y ambientalmente sostenible.



El reactivo de Fenton es considerado químicamente benigno, ya que una vez finalizado el tratamiento se lleva a cabo la eliminación del hierro, mediante precipitación, volviendo a incrementar el pH del medio. Por otro lado, el H_2O_2 que queda en la reacción se descompone a O_2 y H_2O , dejando el efluente final libre de residuos.

El proceso Fenton descrito se desarrolla en fase homogénea, ya que los reactivos utilizados en el proceso (sal de hierro y agua oxigenada)



se añaden directamente al agua a depurar sin la utilización de ningún soporte.

2. OBJETIVO

El objetivo del proyecto es realizar un estudio sobre la viabilidad del empleo de procesos de oxidación avanzada, concretamente el foto-Fenton homogéneo para la eliminación de fármacos en el influente de una EDAR.

De entre los dos fármacos con mayor concentración presentes en el influente objeto de nuestro estudio (ibuprofeno y acetaminofén), no se ha estudiado el acetaminofén ya que la muestra no se disuelve, no pudiendo realizar las medidas de absorbancia.

Así pues, el objetivo final es estudiar la degradación del ibuprofeno (IB) presente en el influente de la EDAR mediante foto-Fenton homogéneo.

3. METODOLOGÍA

3.1. SENSIBILIDAD DEL MÉTODO

Los análisis se han realizado en las instalaciones de la empresa Tekniker, en Eibar, donde se dispone de la instrumentación necesaria para llevar a cabo el estudio.

Mediante espectrofotometría UV/Vis (Perkin Elmer Lambda 950) se va a monitorizar el contenido de ibuprofeno tras someter la muestra a tratamientos de oxidación avanzada mediante un proceso de foto-Fenton homogéneo. La espectrofotometría UV-Vis estudia las interacciones entre la muestra y la radiación en el rango UV, que es donde absorben la energía la mayoría de los contaminantes emergentes y, concretamente, el ibuprofeno (IB) da señal en una longitud de onda de ~220 nm. En este sentido, los espectros muestran

TABLA 1				
CONCENTRACIONES LÍMITE DE DETECCIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO EN FUNCIÓN DEL PASO ÓPTICO [1].				
Paso óptico celda	Agua ultrapura		Influente planta estudio	
	[IB] _{max} (mg/L)	[IB] _{min} (mg/L)	[IB] _{max} (mg/L)	[IB] _{min} (mg/L)
100 mm	10	0,07	Satura	Satura
10 mm	100	0,01	100	0,5
0,5 mm	1.000	0,1	1.000	1

la absorbancia de energía a lo largo de las longitudes de onda del rango UV.

Dada la inestabilidad de la muestra real y el bajo contenido en IB de la misma, previamente se va a proceder a optimizar el método de medida de espectrofotometría con una muestra ideal de agua ultrapura (UP) preparada con diferentes concentraciones de IB. De esta manera, la señal de IB, que aparece a 222 nm de longitud de onda aproximadamente, no tendrá ningún otro contaminante emergente que pueda interferir en su banda. Asimismo, se estimará cual es la sensibilidad (concentración mínima en µg/L) del equipo durante los procesos de tratamiento de aguas en función del paso óptico de la celda que se use para contener la muestra dentro del equipo. Cuanto mayor es el paso óptico de la celda, mayor volumen de muestra se analiza y, por lo tanto, se pueden determinar menores concentraciones de IB, llegando hasta unidades de µg/L. Sin embargo, cuando el paso óptico es elevado, al analizar la muestra real, que tiene alto contenido en materia orgánica la señal se satura haciendo imposible la lectura de la medida. En la **Tabla 1** se resumen las concentraciones máximas y mínimas de IB que se pueden medir en cada una de las celdas con agua ultrapura y con el influente de la planta de estudio.

3.2. TRATAMIENTO DEL AGUA MEDIANTE FOTO-FENTON HOMOGÉNEO

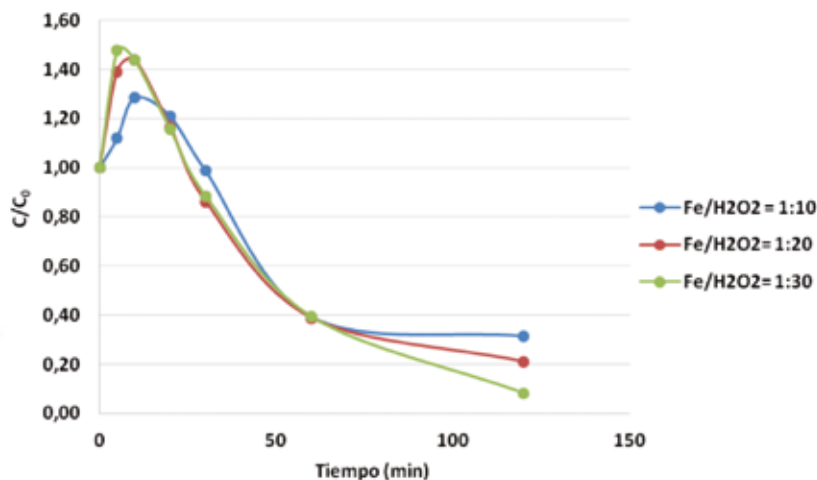
El proceso foto-Fenton es altamente eficaz para la eliminación de compuestos orgánicos. Requiere la adición de una sal de hierro y peróxido de hidrógeno en un medio ácido (pH 3). Durante el proceso se generan radicales hidroxilos que degradan la materia orgánica. Este proceso se ve potenciado por la radiación UV, por eso el proceso será asistido por dos lámparas UV que emiten a 365 nm, las cuales tienen una potencia de 6 W cada una.

En esta tarea se optimizarán las diversas variables del proceso, principalmente la concentración de hierro y peróxido de hidrógeno para conseguir la mayor degradación de ibuprofeno. Los rangos de las variables estudiadas en este proceso son:

- Concentración de Fe(II): 5, 25 y 50 mg/L.
- Relación Fe(II)/H₂O₂: 1:10, 1:20 y 1:30.

En este caso, la celda utilizada para las medidas de espectrofotometría ha sido la de paso óptico 0,5 mm, puesto que con la de 10 mm la señal se saturaba al añadir el H₂O₂. El uso de esta celda ha hecho necesario incrementar la concentración de ibuprofeno hasta 100 mg/L para

FIGURA 1. Degradación de 100 mg/L IB en agua UP mediante foto-Fenton con 25 mg/L de Fe(II) y diferentes concentraciones de H₂O₂ [1].



poder realizar un seguimiento del ensayo de oxidación avanzada. El tiempo de la reacción ha sido de 2 h.

3.2.1. Degradación de ibuprofeno en agua ultrapura mediante foto-Fenton homogéneo

El ensayo se lleva a cabo en una muestra de agua ultrapura (UP) dopada con una concentración de IB conocida y apreciable por espectrofotometría, 100 mg/L.

El procedimiento experimental consiste en preparar 100 mL de una disolución de 100 mg/L de ibuprofeno sódico en agua UP previamente acidificada a pH 3 con H₂SO₄ (98%). A continuación, se añade la sal de hierro (FeSO₄·7H₂O) y finalmente el H₂O₂ (30%). En este instante da comienzo la reacción Fenton y mediante activación de las lámparas UV comienza la reacción foto-Fenton.

3.2.1.1. Influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en la eliminación del ibuprofeno

En primer lugar, se ha trabajado con una concentración fija de Fe(II), de 25 mg/L, y se ha estudiado cómo

afecta la concentración de H₂O₂ en la reacción de foto-Fenton a la hora de eliminar los 100 mg/L de IB que contiene la muestra de agua UP, a pH 3. Se utiliza una relación Fe(II)/H₂O₂ de 1:10, 1:20 y 1:30, lo que se traduce en 250, 500 y 750 mg/L de H₂O₂, respectivamente.

Para cuantificar la concentración de IB y hacer una comparación entre las tres concentraciones de H₂O₂ utilizadas se transforman los valores de absorbancia a 220 nm a concentraciones mediante la recta de calibrado, realizada a diferentes concentraciones de IB en agua UP a pH 3 y con celda de 0,5 mm de paso óptico.

En la **Figura 1** se muestra la evolución del ensayo de foto-Fenton durante 2 h, observándose que al comienzo los valores de concentración son algo inestables hasta los 20 min; se aprecian valores superiores a la concentración inicial de IB. Esto se debe a que el IB está reaccionando energicamente con los compuestos involucrados en la reacción de foto-Fenton y no es hasta los 30 min cuando comienza a estabilizarse y eliminarse. Para las tres concentraciones de H₂O₂ a 60 min

de ensayo hay un punto de inflexión donde ya se ha eliminado el 60% de IB. A partir de este momento, es cuando se observa como la reacción con mayor contenido en H₂O₂ consigue eliminar más rápidamente el 40% de IB restante, llegando a degradarlo completamente al final del ensayo.

3.2.1.2. Influencia de la concentración de Fe(II) en la eliminación del ibuprofeno

En este estudio se utilizan las tres relaciones de H₂O₂ que se han usado en el ensayo anterior variando también la concentración de Fe(II): 5 y 50 mg/L. De esta forma, se analizará cómo influye la concentración de hierro en la reacción para eliminar la misma concentración de IB.

- Reacción foto-Fenton con 5 mg/L Fe(II). Se convierten los valores de absorbancia a 220 nm en concentraciones mediante la recta de calibrado. La representación de dichos datos se muestra en la **Figura 2**. En este caso, la reacción se estabiliza mucho más rápido que para 25 mg/L de Fe(II) y se observa cómo el IB se va eliminando desde el primer momento, siendo la velocidad de degradación mayor cuanto mayor es la concentración de H₂O₂. De hecho, para concentraciones de H₂O₂ de 100 y 150 mg/L [Fe(II)/H₂O₂; 1:20 y 1:30, respectivamente], el IB se elimina completamente transcurridos los 120 min de ensayo, mientras que para concentraciones de H₂O₂ de 50 mg/L [Fe(II)/H₂O₂; 1:10] solamente se degrada el 70%. Estos resultados llevan a la conclusión de que para trabajar con 5 mg/L de Fe(II) se necesitan relaciones Fe(II)/H₂O₂ de 1:20 como mínimo para conseguir eliminar 100 mg/L de IB en agua UP en 2 h.



FIGURA 2. Degradación de 100 mg/L IB en agua UP mediante foto-Fenton con 5 mg/L de Fe(II) y diferentes concentraciones de H₂O₂ [1].

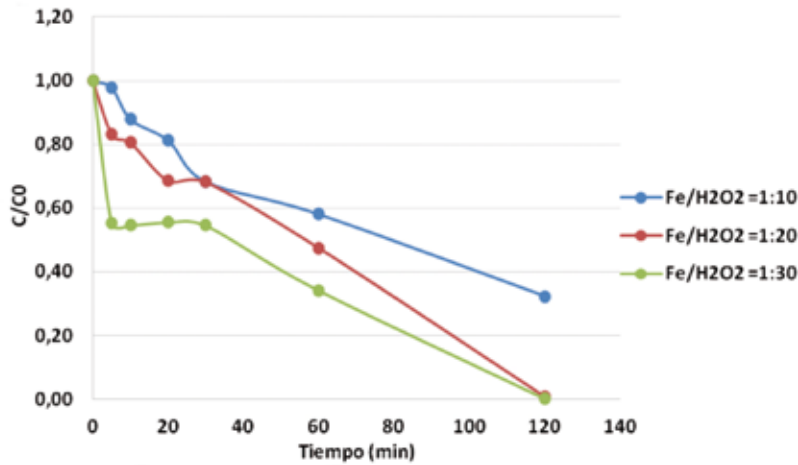


FIGURA 3. Degradación de 100 mg/L IB en agua UP mediante foto-Fenton con 50 mg/L de Fe(II) y diferentes concentraciones de H₂O₂ [1].

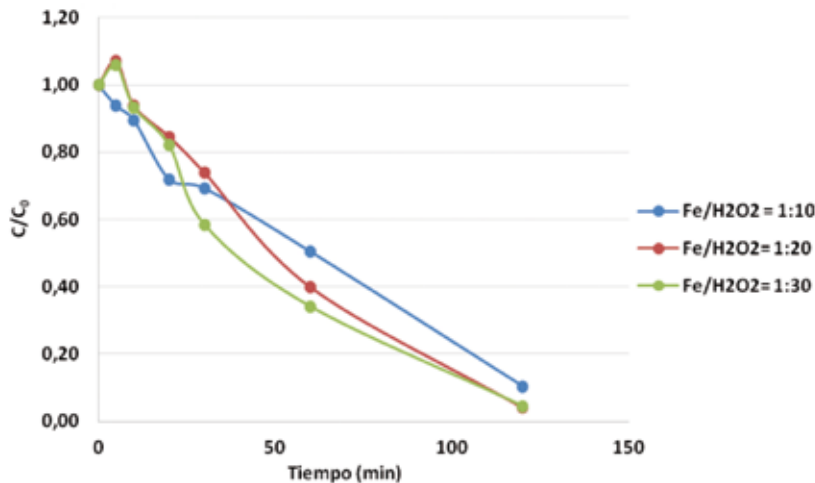
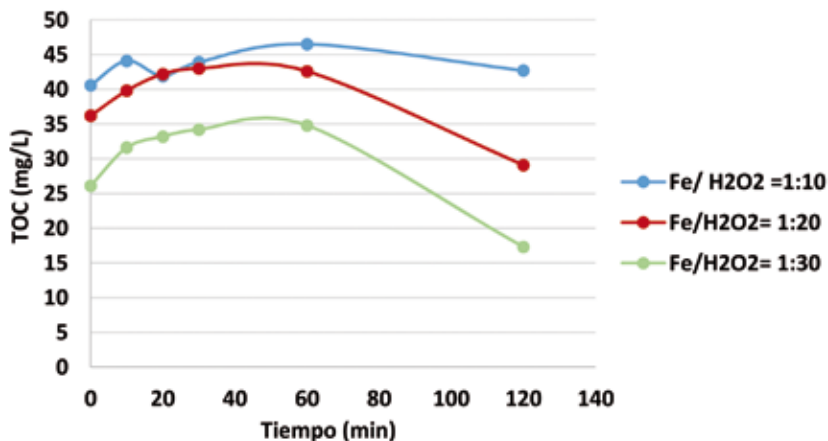


FIGURA 4. Seguimiento del TOC durante el ensayo de foto-Fenton de 100 mg/L de IB en agua UP a pH 3 y 5 mg/L de Fe(II) con diferentes concentraciones de H₂O₂ [1].



- Reacción foto-Fenton con 50 mg/L Fe(II). Como en ocasiones anteriores, se han transformado los espectros de absorbancia a 220 nm en concentraciones con la recta de calibrado y se han representado la evolución de las reacciones a lo largo del tiempo. Como se observa en la **Figura 3**, la reacción foto-Fenton se estabiliza rápidamente a los 10 min de ensayo y el IB comienza a degradarse. Se aprecia que la pendiente de las curvas es muy pronunciada, de manera que el IB se elimina casi totalmente al finalizar el experimento. Tras analizar las diferentes concentraciones de Fe(II) y de H₂O₂ se puede concluir que al aumentar la concentración de Fe(II) se acelera la reacción de degradación del IB, de manera más rápida cuanto mayor es la relación Fe(II)/H₂O₂. Sin embargo, para concentraciones de 5 mg/L de Fe(II) una relación Fe(II)/H₂O₂ de 1:10 es insuficiente para eliminar completamente el IB en 2 h de ensayo.

3.2.1.3. Seguimiento del carbono orgánico total

Con el objetivo de corroborar los resultados de eliminación de IB mediante otra técnica y, asimismo, comprobar si se generan otros compuestos orgánicos durante la reacción de foto-Fenton se ha realizado el seguimiento de la reacción por TOC. De esta forma, en cada toma de muestra de agua UP dopada con 100 mg/L de IB a pH 3 y con concentraciones de Fe(II) de 5 mg/L (**Figura 4**) y 25 mg/L (**Figura 5**) se ha determinado el TOC.

Al utilizar concentraciones bajas de Fe(II) como son 5 mg/L, independientemente de la relación Fe(II)/H₂O₂, no se consigue degradar todo el IB presente en la muestra al cabo de 120 min. De hecho, hasta los 60 min se están formando nuevos compuestos orgánicos, y a partir de este

momento comienza la eliminación de contaminantes, aunque de manera muy lenta, sobre todo para la relación Fe(II)/H₂O₂ de 1:10 donde el descenso de la curva es inapreciable.

Cuando se utilizan concentraciones de Fe(II) de 25 mg/L en relaciones de Fe(II)/H₂O₂ de 1:10 y 1:20, el TOC permanece constante hasta los 30 min para luego eliminarse drásticamente; sobre todo en la relación 1:20, donde a los 60 min se han descompuesto los contaminantes orgánicos. Cuando se utiliza una relación Fe(II)/H₂O₂ de 1:30 la eliminación de los compuestos orgánicos se da desde el primer momento y finaliza también a los 60 min. Se aprecia un ligero aumento del TOC en las muestras tomadas al final de los experimentos, lo que indica que puedan estar formándose nuevos compuestos orgánicos.

3.2.2. Degradación de ibuprofeno en el influente de la planta mediante foto-Fenton homogéneo

Una vez conocido el comportamiento de una muestra ideal de 100 mg/L de IB en agua UP cuando se somete a un procedimiento de oxidación avanzada mediante foto-Fenton, se realiza el ensayo con el influente de la EDAR a estudio.

La muestra real de influente se ha mantenido congelada en lotes de 500 mL para no alterar su estado hasta que va a ser utilizada. Para su descongelación, se saca 24 h antes de su uso del congelador y se mantiene a temperatura ambiente. Para asegurar la repetitividad de los resultados, utilizamos la muestra el mismo día de ser descongelada, puesto que a medida que pasan los días la muestra va descomponiéndose en otros compuestos y formando flóculos de mayor tamaño.

FIGURA 5. Seguimiento del TOC durante el ensayo de foto-Fenton de 100 mg/L de IB en agua UP a pH 3 y 25 mg/L de Fe(II) con diferentes concentraciones de H₂O₂ [1].

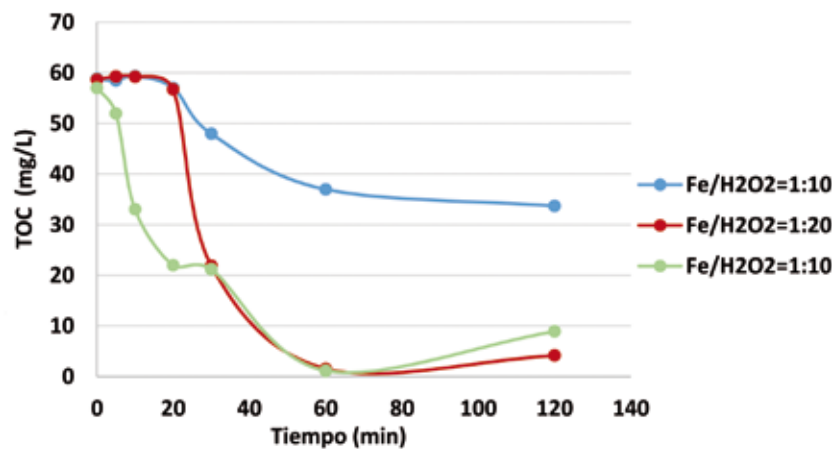
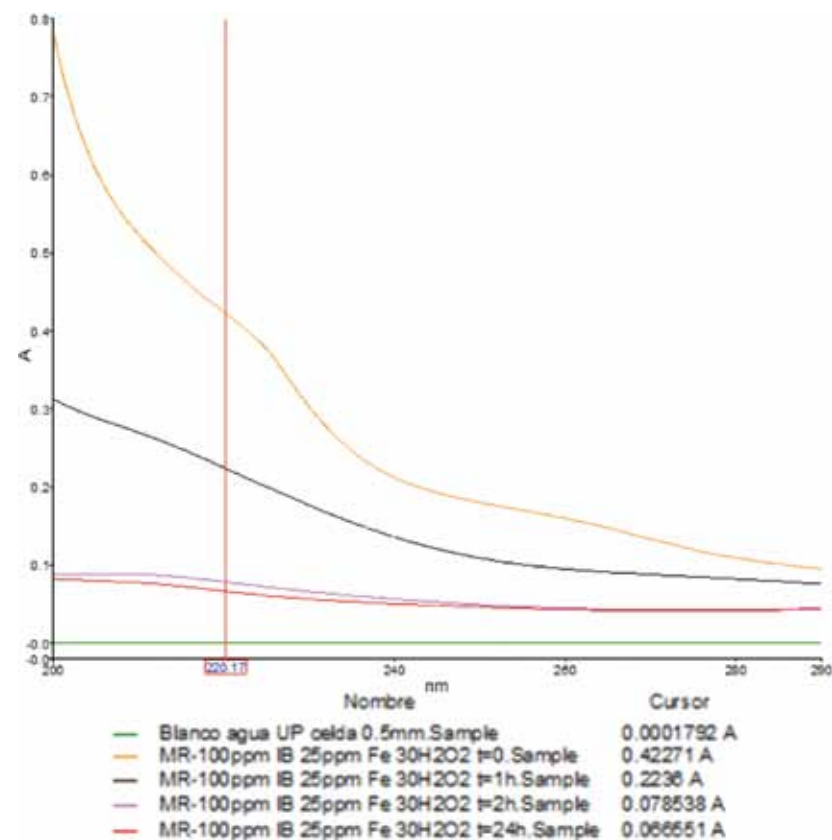


FIGURA 6. Espectros de absorbancia de la degradación fotocatalítica de una muestra del influente a la que se ha añadido 100 mg/L de IB, 25 mg/L de Fe(II) y 750 mg/L de H₂O₂ [1].



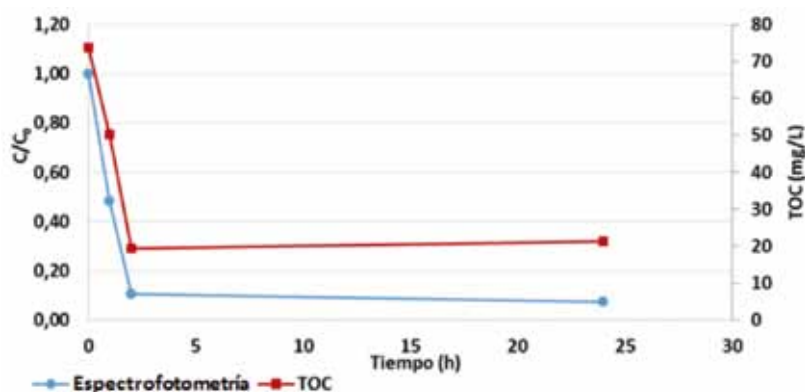
El principal problema que tiene la muestra original es que presenta sólidos en suspensión y flóculos que pueden interferir en las medidas espectrofotométricas, por lo que se decide filtrarla hasta eliminarlos, es decir, hasta que la señal no cambia.

De este modo la muestra se hace pasar por filtros de 5 µm, 1,2 µm y 0,45 µm.

Tras ser filtrada, se ajusta el pH a 3 con H₂SO₄ (98%) y a continuación se añade la sal de Fe(II) y el H₂O₂ mientras se agita la disolución. In-



FIGURA 7. Seguimiento mediante espectrofotometría y TOC de la degradación fotocatalítica de una muestra del influente a la que se ha añadido 100 mg/L de IB, 25 mg/L de Fe(II) y 750 mg/L de H₂O₂ [1].



mediatamente después, se encienden las lámparas UV y se mantiene la reacción aislada de la luz natural durante las siguientes 2 h. Se ha realizado el seguimiento de las condiciones óptimas en agua UP, es decir, 25 mg/L de Fe(II) y una relación Fe(II)/H₂O₂ de 1:30.

En la **Figura 6** se muestran los espectros de absorbancia a lo largo del ensayo, centrandó la atención en 220 nm donde aparece la señal del IB. Como ya ocurría con agua UP, en lugar de una señal se aprecia un hombro que va desapareciendo con el tiempo. A las 2 h el hombro parece haber desaparecido. No obstante, se decide prolongar la reacción hasta las 24 h para comprobar si realmente la eliminación del IB se ha completado. Efectivamente, se comprueba que el espectro de absorbancia a las 24 h es exactamente igual que a las 2 h.

Para cuantificar la efectividad del proceso se ha realizado una recta de calibración con las muestras reales a pH 3 dopada con diferentes concentraciones de IB y una celda de 0,5 mm de paso óptico.

Al representar los valores de concentración de IB en las diferentes tomas de muestra realizadas a lo largo del tiempo (**Figura 7**), se comprueba

que en la muestra de agua real al cabo de 2 h ya se ha eliminado el 90% de IB inicial y que transcurridas las 24 h queda un IB residual del 7%, por lo que se puede decir que a las 2 h el ensayo puede darse por finalizado.

En la misma **Figura 7** se ha representado la evolución del TOC para comprobar si se están generando otros compuestos orgánicos y si el proceso foto-Fenton es capaz de eliminarlos. Como se puede observar la tendencia de la curva es similar a la obtenida por espectrofotometría, es decir, el TOC disminuye drásticamente en las 2 primeras horas y luego permanece constante hasta las 24 h, quedando un TOC de 20 mg/L que no consigue eliminar este proceso de oxidación.

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se obtienen del proceso avanzado de oxidación foto-Fenton utilizado para la eliminación de ibuprofeno en el influente de la planta son las siguientes:

- La espectrofotometría es una técnica adecuada para la monitorización de los procesos de eliminación de contaminantes emergentes como es el foto-Fenton homogéneo.

- La mínima concentración de ibuprofeno detectable por el espectrofotómetro es de 1 mg/L en la muestra del influente y con celda de 0,5 mm de paso óptico para el foto-Fenton.

- En el proceso de oxidación avanzada mediante foto-Fenton homogéneo, al aumentar la concentración de Fe(II) se acelera la reacción de degradación del ibuprofeno, y de manera más rápida cuanto mayor es la relación Fe(II)/H₂O₂. De hecho, con una concentración de Fe(II) de 25 mg/L y una relación Fe(II)/H₂O₂ de 1:30 se pueden eliminar 100 mg/L de ibuprofeno en agua UP en un tiempo de exposición a la radiación UV de 2 h. Para disminuir este tiempo bastaría con aumentar la concentración de Fe(II) a 50 mg/L y, por lo tanto, de aumentar la concentración de H₂O₂.

- Los resultados del TOC para el proceso foto-Fenton revelan que a pesar de que la tendencia de la curva es similar a la obtenida por espectrofotometría, el TOC disminuye drásticamente en las 2 primeras horas de ensayo y luego permanece constante hasta el final del ensayo (24 h), quedando un TOC de 20 mg/L que no se consigue eliminar. Puede haber ocurrido que el H₂O₂ haya reaccionado completamente y la concentración sea insuficiente para eliminar completamente los compuestos orgánicos.

Bibliografía

- [1] Pérez, J.A. (2017). Fármacos como contaminantes emergentes: caracterización, cuantificación y eliminación en plantas de tratamiento de aguas residuales. Universidad de Oviedo, Tesis Doctoral.
- [2] Liu, G.; Li, X.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. (2000). Photooxidation pathway of sulforhodamine-B. Dependence on the adsorption mode on TiO₂ exposed to visible light radiation. *Environ. Sci. Technol.*, núm. 34, págs. 3.982-3.990.
- [3] Berberidou, C.; Kitsiou, V.; Lambropoulou, D.A.; Antoniadis, A.; Ntonou, E.; Zalidis, G.C.; Poullos, I. (2016). *J. Environ. Manage.*, 1-7.
- [4] Centi, G.; Perathoner, S.; Torre, T.; Verduna, M.G. (2000). *Catalysis Today*, núm. 55, págs. 61-69.