

# Trabajo Fin de Grado

Eliminación de cafeína en las aguas de salida  
de depuradora para uso agrícola mediante  
fotocatálisis con dióxido de titanio

Autora

Lucía Altabás Artigas

Directora y Ponente

Silvia Escuadra Delso

M<sup>a</sup> Peña Ormad Melero

Grado en Ingeniería Química

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Febrero de 2015



## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría dar las gracias en primer lugar a Silvia Escuadra Delso y a M<sup>a</sup> Peña Ormad Melero por todo lo que me han enseñado, así como por su tiempo y dedicación brindada, lo cual ha hecho posible la realización de este trabajo de investigación.

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

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



# **Eliminación de cafeína en las aguas de salida de depuradora para uso agrícola mediante fotocátalisis con dióxido de titanio**

## **RESUMEN**

Las aguas de salida de depuradora pueden ser reutilizadas para diversos fines siempre que cumplan los criterios de calidad establecidos en la legislación vigente. Sin embargo, la presencia de determinados contaminantes en las aguas depuradas puede limitar su uso, siendo necesario un tratamiento previo. La cafeína es un contaminante orgánico emergente habitualmente presente en las aguas residuales de origen doméstico debido a su elevada persistencia y solubilidad, y al igual que otras sustancias es necesario reducir o eliminar su presencia mediante tratamientos adicionales. Actualmente se está investigando la aplicación de procesos de oxidación avanzada basados en la generación de especies radicalarias muy reactivas, como el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), en la eliminación de dichos contaminantes emergentes. Estos radicales pueden generarse mediante la utilización de numerosos agentes (ozono, peróxido de hidrógeno, luz UV, fenton, etc.) aunque es la fotocátalisis con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) una de las técnicas que más está siendo estudiada por el hecho de poder utilizarse luz solar como fuente energética.

El objetivo principal de este proyecto es investigar sobre la aplicación de la fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  para la regeneración de agua de salida de depuradora para uso agrícola y en concreto en la eliminación de cafeína, utilizando este contaminante como indicador de otros muchos presentes de naturaleza y comportamiento similar. Para llevar a cabo este objetivo, se realiza un análisis de la influencia de las variables que pudieran afectar a la degradación de cafeína, el tiempo de tratamiento, la dosis de  $\text{TiO}_2$ , así como la matriz presente. Se aplica el tratamiento fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  en suspensión en muestras de agua destilada, de agua de salida de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) sintética y de agua de salida de una EDAR real.

Así mismo y con el fin de separar el  $\text{TiO}_2$  utilizado, se realizan ensayos de clarificación mediante coagulación-floculación-decantación así como ensayos de reutilización en discontinuo para estudiar la pérdida de eficacia del catalizador con el uso.

Del tratamiento de oxidación avanzada se concluye que un tratamiento de fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  y UVA/Vis es capaz de degradar la cafeína presente y que dicha degradación aumenta al aumentar la dosis de  $\text{TiO}_2$  y/o el tiempo de tratamiento UVA/Vis. La matriz tiene una elevada influencia en la eficacia del tratamiento de fotocátalisis, siendo la degradación de cafeína inferior en agua de salida de depuradora, sintética y real, debido a que son matrices más complejas que la de agua destilada. Se deduce que la composición del efluente de EDAR condicionará la eficacia del tratamiento, la dosis de catalizador y el tiempo de tratamiento.

De los experimentos de clarificación se concluye que la capacidad de sedimentación del  $\text{TiO}_2$  mejora con pH cercanos a la neutralidad. Se comprueba además que el tratamiento de coagulación-floculación-decantación incrementa la velocidad de sedimentación del  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{TiO}_2$  puede ser decantado y reutilizado sin perder su capacidad de oxidación, lo que representa una reducción importante en el coste de tratamiento.



# ÍNDICE

---

## Memoria

<b>CAPÍTULO 1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2.</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>3</b>
2.1	Contaminantes emergentes de agua de salida de depuradora .....	3
2.2	Tratamientos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes emergentes .....	5
2.3	Tratamientos mediante irradiación UV-visible .....	6
2.3.1	Radiación solar.....	6
2.3.2	Fotocatálisis con dióxido de titanio .....	6
<b>CAPÍTULO 3.</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TRATAMIENTO DE DATOS.....</b>	<b>9</b>
3.1	Metodología analítica.....	9
3.2	Muestras.....	10
3.2.1	Matriz agua destilada.....	10
3.2.2	Matriz agua de salida de EDAR sintética.....	10
3.2.3	Matriz agua de salida de EDAR real .....	11
3.3	Materiales e instrumentación .....	13
3.3.1	Dióxido de titanio.....	13
3.3.2	Equipos .....	13
3.4	Ensayos de oxidación .....	14
3.4.1	Descripción del procedimiento .....	14
3.4.2	Tratamiento de datos: precisión (repetibilidad y reproducibilidad).....	15
3.4.3	Tratamiento de datos: modelos cinéticos de degradación.....	16
3.5	Ensayos de clarificación.....	16
3.5.1	Ensayos de decantación.....	16
3.5.2	Ensayos de coagulación-floculación-decantación.....	17

3.6	Ensayos de reutilización del dióxido de titanio en discontinuo .....	17
<b>CAPÍTULO 4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>19</b>
4.1	Ensayos de oxidación .....	19
4.1.1	Análisis de repetibilidad y reproducibilidad.....	19
4.1.2	Estudio de la influencia de la dosis de dióxido de titanio .....	20
4.1.3	Estudio de la influencia del tiempo de tratamiento .....	23
4.1.4	Estudio de la influencia de la dosis y el tiempo de tratamiento combinados .....	26
4.1.5	Estudio de la influencia de la matriz .....	28
4.1.6	Modelización cinética de degradación .....	30
4.2	Ensayos de clarificación para la separación del dióxido de titanio .....	35
4.2.1	Resultados de decantación .....	35
4.2.2	Resultados de coagulación-floculación-decantación.....	38
4.2.3	Comparación de los métodos de clarificación .....	39
4.3	Ensayos de reutilización .....	40
<b>CAPÍTULO 5.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>41</b>
<b>CAPÍTULO 6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>43</b>



## **Anexos**

<b>ANEXO I. METODOLOGÍA ANALÍTICA .....</b>	<b>47</b>
I.I. pH .....	47
I.II. Turbidez .....	47
I.III. Conductividad .....	47
I.IV. Sólidos en suspensión totales (SST) .....	47
I.V. Oxígeno disuelto .....	48
I.VI Demanda química de oxígeno .....	48
I.VII Cafeína .....	48
I.VIII. Carbono orgánico total (TOC) .....	49
I.IX. Análisis iónico.....	49
<b>ANEXO II. CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO .....</b>	<b>51</b>
II.I. Equipos empleados para la caracterización.....	51
II.II. Composición elemental .....	53
II.III. Fases cristalinas.....	53
II.IV. Imágenes FESEM .....	54
<b>ANEXO III. REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD .....</b>	<b>55</b>
<b>ANEXO IV. MODELOS CINÉTICOS DE DEGRADACIÓN .....</b>	<b>57</b>
IV.I. Modelos cinéticos .....	57
IV.II Ajuste de datos experimentales .....	57
<b>ANEXO V. RESULTADOS .....</b>	<b>67</b>
V.I. Ensayos de oxidación .....	67
V.II. Ensayos de clarificación .....	69
V.II.a) Ensayos de decantación .....	69

V.II.b) Ensayos de coagulación-floculación-decantación .....	70
V.III. Ensayos de reutilización.....	72

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las aguas de salida de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) pueden ser reutilizadas para diversos fines, como son usos agrícolas, urbanos, industriales, recreativos o ambientales. La reutilización de aguas residuales tiene múltiples beneficios, entre los que destaca la mejora en la gestión de los recursos hídricos, puesto que se evita el consumo de agua potable para aquellos usos en los que no se requiere una calidad de agua tan elevada. Además, aumentan los recursos disponibles en las zonas donde el efluente de las EDAR se descarga normalmente al mar y se reducen los contaminantes que se vierten a los cursos de agua. Se produce también un aprovechamiento de los nutrientes que contienen las aguas residuales cuando su uso es agrícola, reduciendo así la cantidad de fertilizantes usados. Todo esto hace que la reutilización de aguas residuales sea un medio válido y eficaz para conseguir una gestión de los recursos hídricos más equilibrada y sostenible (Iglesias Esteban y Ortega de Miguel, 2008).

En España, el Real Decreto 1620/2007 establece los criterios de calidad para la reutilización de las aguas según sus usos. Las aguas de salida de las depuradoras todavía pueden contener materia orgánica, sustancias contaminantes y microorganismos patógenos (Mosteo et al., 2013). Esto supone que para cumplir las normas de calidad ambiental establecidas en el Real Decreto mencionado, generalmente deban realizarse tratamientos adicionales.

Actualmente, se están investigando y desarrollando técnicas alternativas de tratamiento de aguas, como son los procesos de oxidación avanzada (POAs), que se basan en la generación de especies radicalarias muy reactivas. Estas especies pueden generarse en distintos procesos, como son irradiación ultravioleta, fotocátalisis con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), ozonización, electrólisis, proceso fenton, ultrasonidos y oxidación con aire húmedo (Comninellis et al., 2008).

El objetivo principal de este proyecto de investigación se centra en la eliminación de cafeína, contaminante orgánico emergente persistente presente habitualmente en las aguas residuales de origen doméstico, mediante fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$ , proceso de oxidación avanzada en el que los radicales se forman por combinación del catalizador y luz ultravioleta (Malato et al. 2009).

Para llevar a cabo el objetivo principal, se realiza un análisis de la influencia de las variables que pudieran afectar a la degradación de cafeína, como son:

- El tipo de matriz: se aplica el tratamiento fotocatalítico en muestras de agua destilada, de agua de salida de EDAR sintética y de agua de salida de EDAR real.
- La dosis de  $\text{TiO}_2$  utilizada: se estudia el efecto de la concentración de catalizador en la eficacia de la degradación de cafeína.
- El tiempo de tratamiento: se analiza la degradación obtenida con diferentes tiempos de tratamiento.

Se realiza una modelización cinética de los datos experimentales obtenidos aplicando diversos modelos matemáticos, con el objetivo de analizar la influencia de las variables anteriormente citadas utilizando los parámetros cinéticos obtenidos. También se estudia también la reproducibilidad y repetibilidad de estos mismos resultados experimentales.

Finalmente se realizan ensayos de clarificación para analizar la capacidad de sedimentación del dióxido de titanio y ensayos de reutilización en discontinuo para estudiar la pérdida de eficacia del catalizador con el uso.

El presente proyecto fin de grado se ha realizado dentro del grupo de investigación consolidado (T33) "Calidad y Tratamiento de Aguas" perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Este trabajo ha sido financiado a través de la DGA-FSE, así como a través del proyecto de NILSA "Estudio de investigación del poder desinfectante y oxidante del dióxido de titanio en el tratamiento de aguas procedentes de EDARs y tratamientos lixiviados de vertederos urbanos situados en la Comunidad Foral de Navarra".

## CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Contaminantes emergentes de agua de salida de depuradora

Tal y como marca la Directiva 91/271/CEE las aguas de salida de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) deben cumplir con los límites de vertido a cauce natural establecido en el Anexo I y II. De este modo, se permite la presencia de ciertas cantidades de compuestos contaminantes estableciendo valores límite para la demanda biológica de oxígeno ( $DBO_5 < 25 \text{ mg/l O}_2$ ), la demanda química de oxígeno ( $DQO < 125 \text{ mg/l O}_2$ ), los sólidos en suspensión ( $SS < 60 \text{ mg/l}$ ) y sólo para zonas propensas a eutrofización se regula la cantidad de nitrógeno ( $N < 15 \text{ mg/l}$ ) y fósforo ( $P < 2 \text{ mg/l}$ ) (Torres, 2014).

Sin embargo, en la citada Directiva no se indica límites para otros contaminantes como por ejemplo los contaminantes emergentes. Por lo tanto, aunque durante el proceso de depuración de las aguas residuales se eliminan gran parte de los contaminantes, los efluentes de una EDAR todavía pueden contener materia orgánica, sólidos en suspensión, sustancias inorgánicas y gran variedad de microorganismos patógenos (Mosteo et al., 2013).

Los contaminantes emergentes son introducidos en las aguas residuales como consecuencia de la actividad humana y su estudio está adquiriendo una gran importancia en los últimos años. Estos contaminantes son compuestos orgánicos de distinto origen, procedentes principalmente de productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal o de uso diario, aditivos industriales, esteroides, hormonas y subproductos de la desinfección de agua (Marques et al., 2013).

En este proyecto, se selecciona y analiza la cafeína como contaminante emergente debido a su elevada persistencia y solubilidad en los efluentes de depuradoras (Rosal et al., 2009). Se trata de un compuesto orgánico oxidable químicamente, aunque su oxidación total (mineralización completa) a  $\text{CO}_2$  puede estar limitada, formando subproductos intermedios de mayor grado de oxidación (aldehídos y ácidos carboxílicos), los cuales son mucho más difícilmente oxidables.

Su fórmula química es  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  y su estructura molecular se muestra en la Figura 1.

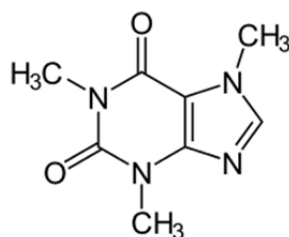


Figura 1: Estructura molecular de la cafeína

Las aguas de salida de EDAR pueden ser reutilizadas para diversos fines, como son usos agrícolas, urbanos, industriales, recreativos o ambientales. En España, para que la reutilización sea posible se han de cumplir los límites que figuran en el Real Decreto 1620/2007, que establece los criterios de calidad según los usos a los que se vaya a destinar el agua reutilizada, tal y como se muestra en la Tabla 1. Además, se han publicado algunas guías internacionales que proponen criterios para la reutilización del agua residual (EPA, 2012; WHO, 2006).

Tabla 1: Criterios de calidad para la reutilización de las aguas según sus usos (RD 1620/2007)

USO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	Nematodos (huevos/10L)	<i>E. coli</i> (UFC/100mL)	SS (mg/L)	Turbidez (UNT)	Otros
<b>1. Urbano</b>					
Calidad 1.1	1	0	10	2	
Calidad 1.2	1	200	20	10	<i>Legionella</i> 100 UFC/L
<b>2. Agrícola</b>					
Calidad 2.1	1	100	20	10	<i>Legionella</i> 1000 UFC/L
Calidad 2.2	1	1000	35		<i>Taenia saginata</i> y <i>solium</i>
Calidad 2.3	1	10000	35		<i>Legionella</i> 100 UFC/L
<b>3. Industrial</b>					
Calidad 3.1 (a, b)		10000	35	15	<i>Legionella</i> 100 UFC/L
Calidad 3.1 (c)	1	1000	35		<i>Legionella</i> 100 UFC/L
Calidad 3.2	1	Ausencia	5	1	<i>Legionella</i> : Ausencia
<b>4. Recreativo</b>					
Calidad 4.1	1	200	20	10	<i>Legionella</i> 100 UFC/L
Calidad 4.2		10.000	35		P <sub>T</sub> 2 mg/L
<b>5. Ambiental</b>					
Calidad 5.1		1000	35		
Calidad 5.2	1	0	10	2	N <sub>T</sub> 10 mg/L, NO <sub>3</sub> 25 mg/L
Calidad 5.3			35		
Calidad 5.4	La calidad mínima requerida se estudiará caso por caso				

Para cumplir los criterios indicados en el RD 1620/2007 y que las aguas de salida de depuradora puedan ser reutilizadas, en la mayor parte de los casos se requieren tratamientos adicionales que eliminen o reduzcan, entre otras cosas, los sólidos en suspensión, turbidez y contaminantes microbiológicos, así como otros contaminantes emergentes que pudiesen afectar a la calidad del agua tratada.

## 2.2 Tratamientos de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes emergentes

Generalmente, los contaminantes emergentes no se degradan fácilmente mediante procesos convencionales que suelen utilizarse en las plantas de tratamiento, por lo que actualmente se estudia su eliminación mediante los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs) (Blanco et al., 2001).

Los PAOs pueden ser usados tanto en la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua residual como en la inactivación de microorganismos patógenos (Cho et al., 2014). Estos procesos se basan en la generación de especies de oxígeno muy reactivas (ROS), que poseen un alto poder oxidante y que se caracterizan por realizar ataques poco selectivos siendo capaces de oxidar y mineralizar casi cualquier contaminante orgánico. Los principales ROS generados por estos procesos son los radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), los radicales superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), los radicales hidroperóxido ( $\text{HO}_2\cdot$ ) y moléculas de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). La versatilidad de estos procesos es elevada debido a que existen diversas formas de producción de este tipo de radicales, adaptándose a la mejor forma de llevar a cabo el tratamiento (Comninellis et al., 2008; Malato et al., 2009).

La clasificación de los PAOs se suele llevar a cabo teniendo en cuenta la fase de reacción (heterogénea u homogénea) o el método de generación de ROS (químico, electroquímico, sonoquímico y fotoquímico). La Figura 2 muestra algunos de los PAOs más utilizados.

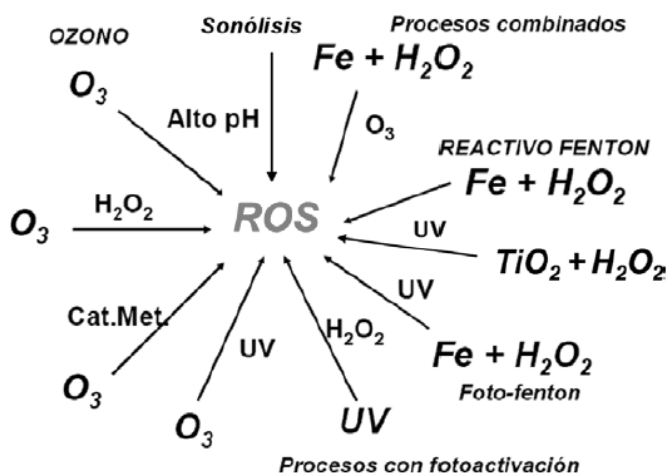


Figura 2: Principales procesos de oxidación avanzada (PAOs)

## 2.3 Tratamientos mediante irradiación UV-visible

### 2.3.1 Radiación solar

La irradiación solar que incide en la atmósfera exterior de la Tierra es de aproximadamente  $1360 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , aunque este valor varía con la posición dentro de la órbita alrededor del sol, el vapor de agua, dióxido de carbono, ozono y oxígeno, además de contaminantes capaces de dispersar y absorber parte de esta radiación. En un día despejado de verano en el ecuador la irradiación recibida es  $1120 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . Este valor se reduce según aumenta la distancia al ecuador (McGuigan et al., 2012).

La radiación solar comprende desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. Dentro de este intervalo, los rangos de longitud de onda de la radiación UV son: 400 a 315 nm para la radiación UVA; 315 a 280 nm para UVB; y 280 a 100 nm para UVC (Torres, 2014) (Figura 3).

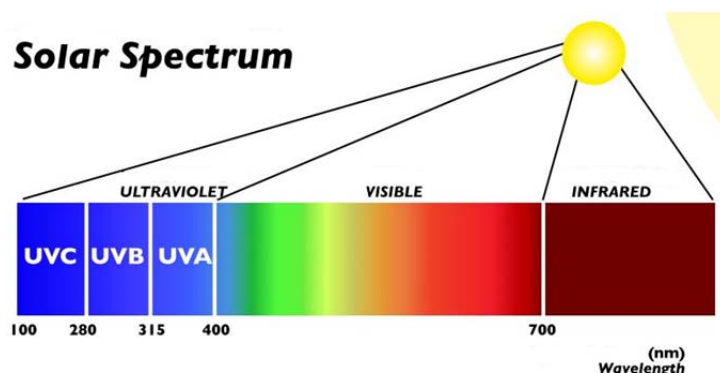


Figura 3: Espectro de la radiación solar

### 2.3.2 Fotocatálisis con dióxido de titanio

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el  $\text{TiO}_2$ , el cual presenta una elevada estabilidad química.

El proceso de fotocatálisis mediante radiación UV-VIS consiste en hacer uso de la banda cercana a la ultravioleta del espectro solar, con longitud de onda menor de 390 nm, para excitar un catalizador semiconductor en contacto con el agua y en presencia de oxígeno. El  $\text{TiO}_2$  es especialmente adecuado como fotocatalizador frente a otros semiconductores debido a que es altamente fotorreactivo, química y biológicamente inerte, fotoestable e inocuo (Robertson et al., 2005).

Para la activación del dióxido de titanio es necesario que el rango de emisión contenga radiación  $\text{UV} < 390 \text{ nm}$ . Esto se puede realizar con lámparas fluorescentes o para abaratar costes con radiación solar natural.



Cuando el  $\text{TiO}_2$  se suspende en agua y se irradia con longitudes de onda menores de 390 nm se generan radicales hidroxilo,  $\bullet\text{OH}$ , y otras especies con elevado poder oxidante, como iones superóxido,  $\text{O}_2^-$ . Esto ocurre debido a que la estructura electrónica del semiconductor se caracteriza por una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía y, tras excitar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción, se forma un par hueco-electrón que conduce a la formación de los radicales (Rincón y Pulgarin, 2007).

La Figura 4 muestra el mecanismo de formación de un par hueco-electrón en una partícula semiconductor de catalizador en presencia de un contaminante del agua (P).

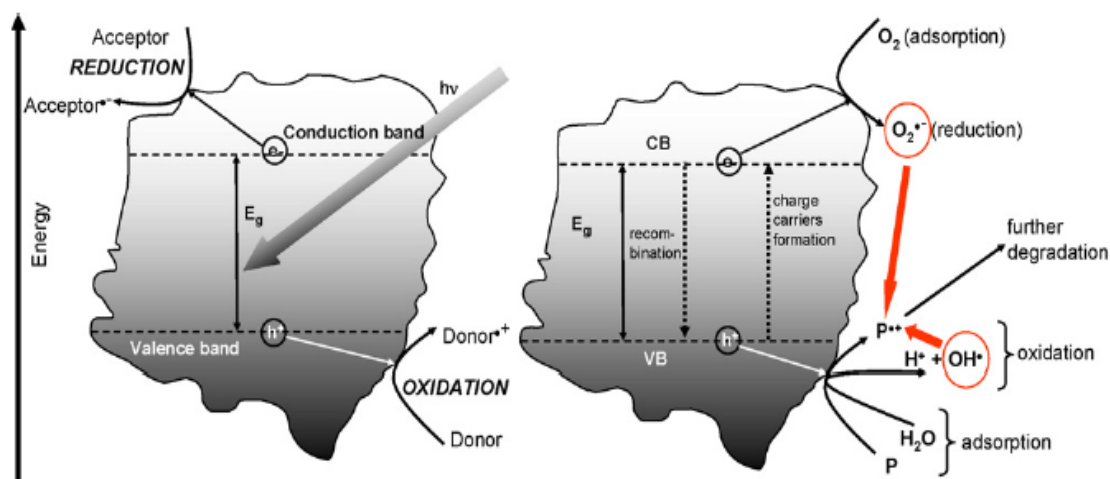


Figura 4: Formación del par hueco-electrón en una partícula de  $\text{TiO}_2$  (Malato et al., 2009)

Las especies radicalarias formadas son capaces de mineralizar una amplia gama de compuestos orgánicos que incluyen compuestos aromáticos y alifáticos, colorantes, plaguicidas y herbicidas, mediante la participación en reacciones de oxidación que conducen a la formación de dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  y agua (Herrera-Melian et al., 2000; Rodríguez-Chueca, 2013).



## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TRATAMIENTO DE DATOS

### 3.1 Metodología analítica

En la Tabla 2 se muestran los parámetros, la metodología analítica y la instrumentación utilizada en el análisis de muestras de agua.

Tabla 2: Métodos analíticos e instrumentación

Parámetro	Método	Equipo	Marca y modelo	Rango	Error
pH	4500-HB Standard Methods	pH-metro	CRISON GLP 21	1-14	± 0,02
Turbidez	UNE-EN ISO 7027	Turbidímetro	HANNA Instruments LP 2000	0-1000 UNT	± 0,5 UNT
Conductividad	UNE-EN ISO 2788	Conductímetro	CRISON Basic 30	0,01-19999 μS/cm	± 0,02 μS/cm
Sólidos en suspensión totales	2540-D Standard Methods	Fotómetro Multi- parámetro	Hach Lange DR 2800	0-1000 mg/l	≤ 0.1 mg/l
Oxígeno disuelto	ASTM D4327	Sonda Oxígeno Disuelto	Hanna HI 9146N	0-45 mg O <sub>2</sub> /l	± 0.01 mg/l
Demanda química de oxígeno	EPA 410.4	Fotómetro Multi- parámetro	Hanna HI 83099	0-1500 mg/l	± 1 mg/l
Cafeína	ANEXO I	Espectrofotómetro Abs 272,5 nm	Helios UV-VIS ThermoSpectronic	1-50 mg/l	
Carbono orgánico total	5310-B Standard Methods	Analizador de TOC	SHIMADZU, TOC-V <sub>CSH</sub>	CT: 0 a 25000 mg/l CIT: 0 a 30000 mg/l	5-10%
Análisis iónico	ISO 10304:1995	Cromatógrafo iónico	Dionex ICS 1000	-	-

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

## 3.2 Muestras

Para la experimentación de este trabajo se utilizan tres matrices diferentes de agua, las cuales se detallan en los apartados 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3.

### 3.2.1 Matriz agua destilada

Para la realización de los ensayos de oxidación se prepara una muestra de cafeína en agua destilada con una concentración teórica de 45 mg/l. Se selecciona la cafeína (Apartado 2.1) para analizar la eficacia del tratamiento de fotocátalisis heterogénea.

### 3.2.2 Matriz agua de salida de EDAR sintética

Además de la matriz de agua destilada se utiliza una matriz de agua de salida de EDAR sintética con una concentración teórica de cafeína de 45 mg/l. Esta matriz tiene unas características que simulan las condiciones del agua residual a la salida de una depuradora (Rodríguez-Chueca, 2013) y cuya composición se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Composición del agua de salida de depuradora sintética (Rodríguez-Chueca, 2013)

Componente	Concentración (mg/l)
Peptona	32
Extracto de carne	22
Urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )	6
Hidrógeno carbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ )	96
Cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ )	7
Cloruro de potasio ( $\text{KCl}$ )	4
Cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	4
Sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	60
Sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	2
Sulfato de magnesio anhidro ( $\text{MgSO}_4$ )	60
Hidrógeno fosfato de potasio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )	0.28

La Tabla 4 muestra las características físico-químicas del agua de salida de EDAR sintética.

*Tabla 4: Caracterización del agua de salida de depuradora sintética*

Parámetro	Valor
pH	8
Conductividad	580 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Turbidez	0.5 UNT
Oxígeno disuelto	7.5 mg $\text{O}_2/\text{l}$
Sólidos suspendidos totales	2 mg/l
DQO	47 mg $\text{O}_2/\text{L}$
Carbono total (TC)	70 mg/l
Carbono inorgánico total (IC)	41 mg/l
Carbono orgánico total (TOC)	29 mg/l
Fósforo	N.D
Nitrato	4 mg $\text{NO}_3^-/\text{l}$
Cloruro	46 mg $\text{Cl}^-/\text{l}$
Sulfato	170 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$
Fluoruro	< 0.03 mg $\text{F}^-/\text{l}$
Bromuro	< 0.2 mg $\text{Br}^-/\text{l}$
Nitrito	< 0.05 mg $\text{NO}_2^-/\text{l}$
Fosfato	0.5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$

N.D: No detectado

### 3.2.3 Matriz agua de salida de EDAR real

Se realizan ensayos de oxidación y de reutilización con una matriz de agua residual de salida procedente de la EDAR de Cortes (Navarra).

En la Figura 5 y en la Tabla 5 se muestran el proceso de tratamiento de la planta y las características físico-químicas del agua residual de la EDAR de Cortes, respectivamente.

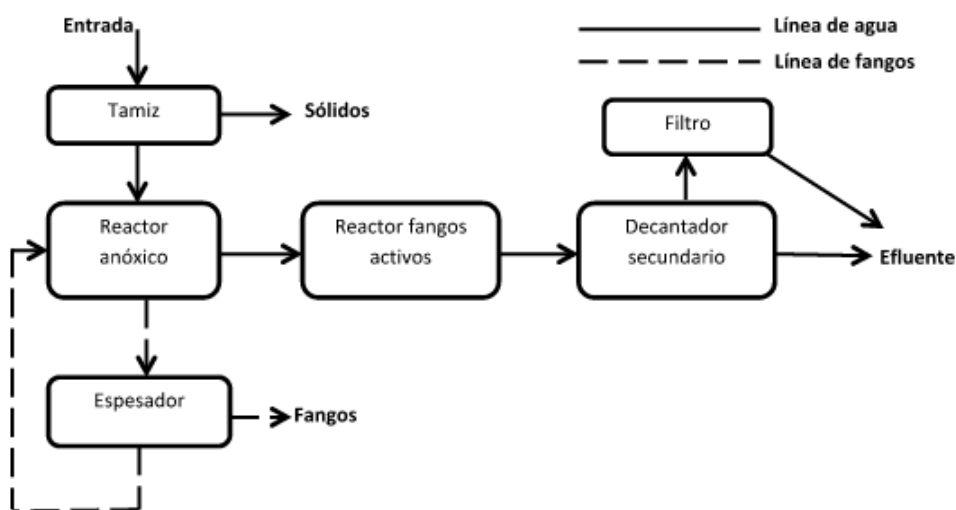


Figura 5: Esquema EDAR de Cortes (Navarra)

Tabla 5: Caracterización del agua de salida de la EDAR de Cortes (Navarra)

Parámetro	Valor
pH	7
Conductividad	1023 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Turbidez	8.5 UNT
Oxígeno disuelto	7.5 mg $\text{O}_2/\text{l}$
Sólidos suspendidos totales	40 mg/l
DQO	35.5 mg $\text{O}_2/\text{L}$
Carbono total (TC)	32 mg/l
Carbono inorgánico total (IC)	23 mg/l
Carbono orgánico total (TOC)	9 mg/l
Fósforo	0.25 mg P/l
Nitrato	16.7 mg $\text{NO}_3^-/\text{l}$
Nitrógeno amoniacal	1 mg N/l
Cloruro	195 mg $\text{Cl}^-/\text{l}$
Sulfato	148.8 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$
Fluoruro	< 0.03 mg $\text{F}^-/\text{l}$
Bromuro	< 0.2 mg $\text{Br}^-/\text{l}$
Nitrito	N.D
Fosfato	N.D

N.D: No detectado

### 3.3 Materiales e instrumentación

#### 3.3.1 Dióxido de titanio

En el presente proyecto se utiliza el dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (EVONIK P25), reactivo de referencia a nivel mundial. Se trata de  $\text{TiO}_2$  en polvo, con una pureza superior a 99% y una estructura cristalina de 80% anatasa – 20% rutilo según datos del fabricante.

Se realizan análisis mediante Difracción, Fluorescencia de Rayos X y Microscopía Electrónica (FESEM) para determinar la composición elemental, fases cristalinas y tamaño de partícula. En el ANEXO II se describen los equipos utilizados para realizar estos análisis. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Fases cristalinas y tamaño medio de partícula del dióxido de titanio utilizado

	Anatasa ( $\text{TiO}_2$ )	Rutilo ( $\text{TiO}_2$ )
<b>Fases cristalinas</b>	87 %	13 %
<b>Tamaño medio de partícula</b>	25.2 nm	42.1 nm

#### 3.3.2 Equipos

##### Cámara solar

Se emplea como fuente de irradiación una cámara solar Atlas Suntest CPS+/XLS+ (Figura 6).



Figura 6: Cámara solar

Esta cámara está equipada con una lámpara de Xenón que emite luz a una longitud de onda entre 290 y 800 nm, simulando la luz solar natural. Mediante dos filtros que cubren la lámpara, uno de cuarzo y otro adicional de ventana (Xenochrome 320), se consigue la emisión del rango de radiación necesario, que comprende las radiaciones UVA y visible, ya que el filtro de ventana intercepta las longitudes de onda por debajo de los 320 nm, eliminando el rango UVB. En la Figura 3 se representa el espectro de la radiación ultravioleta (Apartado 2.3.1).

La intensidad de la irradiación utilizada para todos los experimentos es de  $500 \text{ W/m}^2$ , que corresponde con el 50% de AM1 (AM1 se refiere a la intensidad de la radiación solar natural en el mediodía ecuatorial) (Mosteo et al., 2013). Además, la cámara dispone de un regulador de intensidad y un control de temperatura.

### Jar- Test

Los ensayos de coagulación-floculación-decantación se realizan en el Jar-Test SBS modelo EFC-6 (Figura 7). Este equipo tiene un agitador de varilla múltiple con regulación de velocidad.



Figura 7: Jar- Test

## 3.4 Ensayos de oxidación

### 3.4.1 Descripción del procedimiento

Los tratamientos de oxidación aplicados consisten en irradiación con luz UVA-visible (fotólisis) e irradiación UVA-visible catalizada con dióxido de titanio (fotocatálisis). La intensidad de irradiación seleccionada para todos los experimentos es de  $500 \text{ W/m}^2$ , que corresponde al 50% de la intensidad de la radiación solar natural ecuatorial a medio día y es utilizada por diversos autores en sus estudios (Lanao et al., 2012; Rodríguez-Chueca et al., 2013). La temperatura máxima que se alcanza es  $35^\circ\text{C}$ , fijado mediante el controlador de temperatura.

Para realizar los ensayos se colocan 100 ml de muestra en reactores de cuarzo de 100 ml en el interior de la cámara solar con un agitador magnético, cuya función es proporcionar un medio aireado y una mezcla perfecta durante los experimentos. Antes de introducirlos en la cámara se añade la concentración requerida de  $\text{TiO}_2$  para cada ensayo.

Se utilizan dosis entre 0.5 y 4 g /l de  $\text{TiO}_2$ , que son dosis cercanas a las consideradas óptimas por algunos autores en sus investigaciones (Cho et al., 2004; Helali et al., 2013). Los tiempos de tratamiento varían entre 15 y 240 minutos, intervalo usado por diferentes autores en sus estudios (Herrera-Melian et al., 2000; Rincón y Pulgarin, 2007).



Como parámetro de control se cuantifica la cafeína y el carbono orgánico total (TOC) antes y después del tratamiento de fotocátalisis y se analiza la reducción de su concentración. En el ANEXO I se desarrolla el procedimiento realizado para cuantificar la cafeína.

Todos los ensayos se realizan por duplicado.

### 3.4.2 Tratamiento de datos: precisión (repetibilidad y reproducibilidad)

A pesar de que este trabajo se enmarca en el área de las tecnologías del medio ambiente y no en el de química analítica, se considera importante evaluar determinados parámetros relativos a la evaluación o fiabilidad de los resultados, lo que ayuda a la correcta interpretación de los mismos.

La precisión de un método se define como el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el mismo proceso experimental repetidas veces bajo condiciones establecidas. Se determina mediante los parámetros de repetibilidad y reproducibilidad que indican la dispersión de una serie de datos alrededor de un valor medio central.

Se estudia la precisión de los resultados obtenidos en los ensayos de oxidación en matriz de agua destilada (Apartado 3.2.1) utilizando dos cámaras solares (Apartado 3.3.2) disponibles en el laboratorio, ambas cámaras son iguales en marca y modelo.

La repetibilidad se refiere a una evaluación de la precisión a partir de una serie de resultados individuales obtenida de forma idéntica, mismo operador, misma muestra, mismo instrumento, mismo laboratorio (Fernández et al., 2002). Se calcula sobre los datos obtenidos y se expresa como:

$$\text{C.V. (\%)} = (s \cdot 100) / \text{Media} \quad [\text{Ecuación 1}]$$

Se estudia la repetibilidad de los resultados obtenidos en la cámara solar utilizada habitualmente. Para ello, se analiza los datos de degradación de cafeína (%) obtenidos en los ensayos de oxidación en matriz de agua destilada con una dosis de 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  y con un tratamiento solar de 30 min.

La reproducibilidad es un término de precisión correspondiente a medidas de un mismo método bajo las condiciones más heterogéneas posibles, es decir diferentes condiciones experimentales, diferente muestra, diferente operador, diferente laboratorio y diferente instrumento (Fernández et al., 2002). Se calcula a partir del análisis de muestras utilizando ambas cámaras solares. A partir de los datos obtenidos se calcula la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación. Para ello, se analiza los datos de degradación de cafeína (%) obtenidos en los ensayos de oxidación en matriz de agua destilada con una dosis de 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  y con un tratamiento solar de 30 min.

### 3.4.3 Tratamiento de datos: modelos cinéticos de degradación

Para estudiar la degradación de la cafeína en los ensayos de oxidación, se analizan las cinéticas de degradación. En este estudio de modelización, se analizan los resultados obtenidos en las matrices de agua destilada y agua de salida de EDAR sintética (Apartados 3.2.1 y 3.2.2).

Las concentraciones medidas de cafeína se ajustan a diferentes cinéticas. Se realiza una linealización de primer orden (concentración inicial conocida), o un ajuste exponencial (cinética de primer orden sin fijar la concentración inicial). Los resultados de ajustar las concentraciones de cafeína se calculan usando las siguientes ecuaciones:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad [\text{Ecuación 2}]$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 0.5}{k} \quad [\text{Ecuación 3}]$$

$$C = C_0 e^{-kt} \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Las ecuaciones 2 y 3 corresponden a un ajuste lineal de primer orden con concentración inicial conocida. La ecuación 4 corresponde al ajuste exponencial.

## 3.5 Ensayos de clarificación

En cuanto a la clarificación, tanto en los ensayos de decantación como en los de coagulación-floculación-decantación, se analiza la capacidad de sedimentación del  $\text{TiO}_2$ .

### 3.5.1 Ensayos de decantación

Se realizan ensayos de decantación con las muestras de agua destilada y de agua de salida de EDAR sintética, descritas en los apartados 3.2.1 y 3.2.2. Para ello, se adiciona una dosis de  $\text{TiO}_2$  que varía entre 0.5 y 2 g/l y se irradia con luz UVA-visible durante 60 minutos. Los ensayos se realizan a pH natural y a pH ajustado en el caso de las muestras de agua destilada para estudiar la influencia del pH y simular unas condiciones similares al efluente de una EDAR.

Una vez finalizado el tratamiento de 60 minutos en la cámara solar, se dejan decantar las disoluciones y se toman muestras de 10 ml de líquido de la parte superior a lo largo del tiempo para medir su turbidez (la turbidez se mide según el procedimiento descrito en el ANEXO I).

Todos los ensayos se realizan con disoluciones de 500 ml y por duplicado.

### 3.5.2 Ensayos de coagulación-floculación-decantación

Se realizan ensayos de coagulación-floculación-decantación para las muestras de agua destilada, agua de salida de EDAR sintética y agua de salida EDAR real, descritas en el Apartado 3.2. Para estos ensayos se utiliza el Jar-Test (Apartado 3.3.2).

Antes del tratamiento en el Jar-Test, se adiciona una dosis de  $\text{TiO}_2$  de 1 g/l y se irradia con luz UVA-visible durante 60 minutos. Los ensayos de agua destilada se realizan a pH ajustado (pH ajustado a 7) y los de agua de EDAR sintética y agua de EDAR real se realizan a pH natural.

Los diferentes tiempos de agitación utilizados en el Jar-Test son:

- Agitación enérgica a 200 r.p.m. durante 4 minutos seguida de una agitación lenta a 40 r.p.m. durante 15 minutos.
- Agitación enérgica a 200 r.p.m. durante 2 minutos seguida de una agitación lenta a 40 r.p.m. durante 7 minutos.
- Agitación lenta a 40 r.p.m. durante 15 minutos.

Una vez finalizado el tratamiento en el Jar-Test, se dejan decantar las disoluciones y se toman a diferentes tiempos 10 ml de líquido de la parte superior para medir su turbidez (la turbidez se mide según el procedimiento descrito en el ANEXO I).

Todos los ensayos se realizan con disoluciones de 500 ml y por duplicado.

## 3.6 Ensayos de reutilización del dióxido de titanio en discontinuo

En los ensayos de reutilización en discontinuo se analiza la pérdida de eficacia del catalizador con el uso.

Para ello, los ensayos de oxidación se realizan con las muestras de agua de EDAR sintética (Apartado 3.2.2). Se añade una dosis de  $\text{TiO}_2$  de 2 g/l y se irradia con luz UVA-visible durante 120 minutos.

Después del tratamiento en la cámara solar, se analiza la concentración final de cafeína y la muestra tratada restante se deja sedimentar durante 24 horas, se elimina la muestra líquida tratada y se deja en el recipiente el dióxido de titanio sedimentado. Se adiciona el mismo volumen de nueva muestra (agua + 45 mg/l de cafeína) y se mide la turbidez para comprobar que la muestra tiene la misma concentración de  $\text{TiO}_2$ .

Se analiza la concentración de cafeína de la nueva muestra inicial y se repite el proceso, tal y como indica la Figura 8.

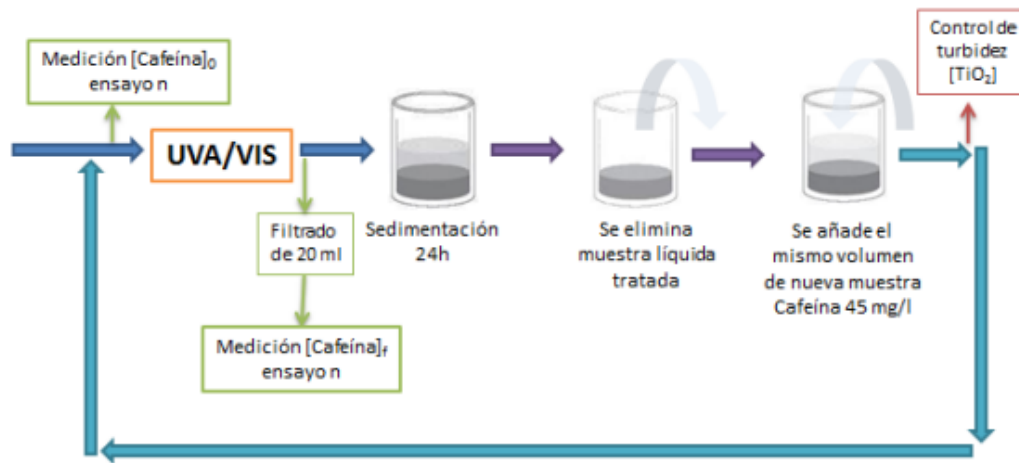


Figura 8: Procedimiento de reutilización

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Ensayos de oxidación

#### 4.1.1 Análisis de repetibilidad y reproducibilidad

Se estudia la precisión (Apartado 3.4.2) de los resultados obtenidos en los ensayos de oxidación en matriz de agua destilada (Apartado 3.2.1).

Se analiza los datos de degradación de cafeína (%) obtenidos en los ensayos de oxidación en matriz de agua destilada con una dosis de 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  y con un tratamiento solar de 30 min en 8 repeticiones. La serie de datos completa de degradación de cafeína se muestra en el ANEXO III. La Tabla 7 muestra los resultados obtenidos relativos a la media de la degradación de la cafeína, la desviación estándar y en consecuencia su coeficiente de variación (%), lo que da idea de la repetibilidad del procedimiento.

Tabla 7: Repetibilidad de los resultados en los ensayos de oxidación (1 g/l  $\text{TiO}_2$  y 30 min)

Parámetros estadísticos	Resultados
Degradación media	73,5%
Desviación estándar (s)	0,07
Coeficiente de Variación C.V.(%)	10

En la Tabla 7 se observa que el valor de la desviación estándar es inferior a 0.1, lo que indica que los datos no se dispersan mucho de la media. El coeficiente de variación es de 10 % lo que significa que existe una precisión aceptable, en lo que se refiere al procedimiento completo: tratamiento más análisis.

La reproducibilidad se calcula a partir del análisis de datos utilizando las dos cámaras solares disponibles en el laboratorio. Para ello, se analiza los datos de degradación de cafeína (%) obtenidos en los ensayos de oxidación en matriz de agua destilada con una dosis de 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  y con un tratamiento solar de 30 min en 8 repeticiones en cada cámara.

En la Tabla 8 se muestra la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación de los resultados obtenidos en ambas cámaras solares, analizados de manera conjunta como una serie completa de datos. Como en la Tabla 7, se observa que el valor de la desviación estándar es bajo, inferior a 0.1, lo que indica que los datos no se dispersan mucho de la media.

Tabla 8: Reproducibilidad de los resultados en los ensayos de oxidación (1 g/l  $\text{TiO}_2$  y 30 min) obtenidos las dos cámaras solares

Parámetros estadísticos	Resultados
Degradación media	72,9%
Desviación estándar	0,08
Coeficiente de Variación C.V.(%)	11

Si se comparan las Tablas 7 y 8 se observa que los valores obtenidos de la reproducibilidad son similares a los obtenidos de la repetibilidad. Es decir, en los ensayos de oxidación (1 g/l de  $\text{TiO}_2$  y 30 min UVA/Vis), realizar el tratamiento fotocatalítico en una cámara solar o en la otra, no afecta a los resultados de degradación de cafeína.

#### 4.1.2 Estudio de la influencia de la dosis de dióxido de titanio

Para analizar la influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  se realizan experimentos de oxidación (Apartado 3.4) en dos matrices (agua destilada y agua de salida EDAR sintética, Apartados 3.2.1 y 3.2.2 respectivamente). Los resultados obtenidos en los ensayos de oxidación se muestran en el ANEXO IV.

Condiciones de operación:

- Concentraciones de  $\text{TiO}_2$ : 0, 0.5, 1, 2, 4 g/l
- Tiempo de tratamiento UVA/Vis: 15 – 240 min

Como parámetros de control se cuantifican la cafeína y el carbono orgánico total (TOC) antes y después del tratamiento de fotocátalisis y se analiza la reducción de su concentración.

##### 4.1.2.1 Degradación de cafeína

Las Figuras 9 y 10 representan el efecto de la dosis de  $\text{TiO}_2$  en la degradación de cafeína en una matriz de agua destilada y agua de salida de EDAR sintética respectivamente a diferentes tiempos de irradiación UVA-visible.

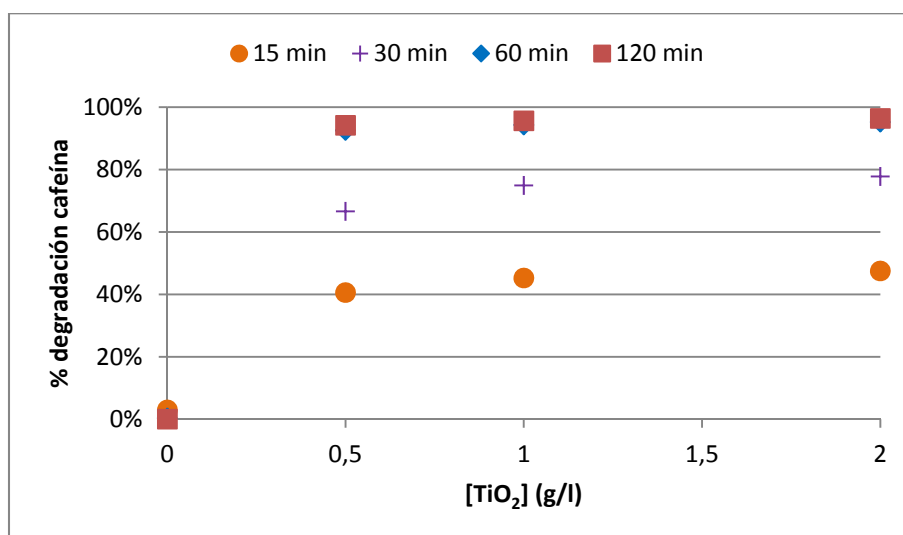


Figura 9: Influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  en la degradación de cafeína en matriz de agua destilada

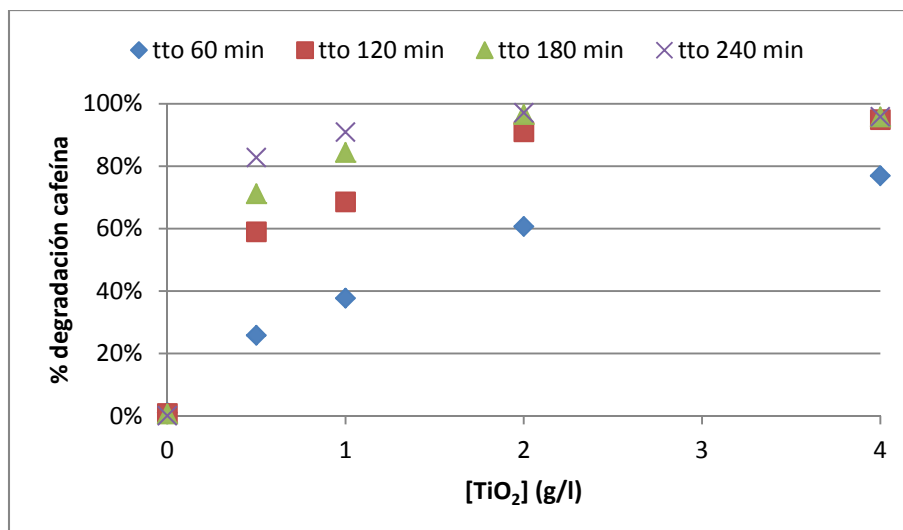


Figura 10: Influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  en la degradación de cafeína en matriz de agua de salida EDAR sintética

La Figura 9 muestra los resultados obtenidos tras realizar ensayos de oxidación a distintas concentraciones de  $\text{TiO}_2$  (0, 0.5, 1, 2 g/l) variando el tiempo de tratamiento UVA/Vis. Se observa que al aumentar la dosis de  $\text{TiO}_2$  aumenta la degradación de cafeína. No se observan diferencias significativas en la degradación de cafeína entre las concentraciones de  $\text{TiO}_2$  (0.5, 1, 2 g/l) con tratamientos de 60 o de 120 min.

En la Figura 10 se observa de nuevo que al aumentar la dosis de  $\text{TiO}_2$  (0, 0.5, 1, 2, 4 g/l) aumenta la degradación de cafeína. No se observan diferencias significativas entre concentraciones de 2 y 4 g/l de  $\text{TiO}_2$  para tratamientos de 120, 180 y 240 min.

Si se comparan los resultados obtenidos en ambas matrices, se observa que en los ensayos de agua destilada se degrada más del 90 % de cafeína con un tratamiento de 60 minutos y una dosis de  $\text{TiO}_2$  de 0.5 g/l. En cambio, en los ensayos de agua de salida de EDAR sintética para alcanzar el 90 % de degradación de cafeína es necesario un tratamiento de 240 minutos y 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  o 120 minutos y 2 g/l de  $\text{TiO}_2$ . Esto es debido a que la matriz de EDAR sintética tiene compuestos que pueden competir o participar en las reacciones, por lo que se necesita aumentar el tiempo de tratamiento y/o la dosis de catalizador para alcanzar el mismo porcentaje de degradación.

#### 4.1.2.2 Degradación de carbono orgánico total

Las Figuras 11 y 12 muestran el efecto de la dosis de  $\text{TiO}_2$  en la degradación de carbono orgánico total (mineralización completa) en una matriz de agua destilada y agua de salida de EDAR sintética respectivamente a diferentes tiempos de irradiación UVA-visible.

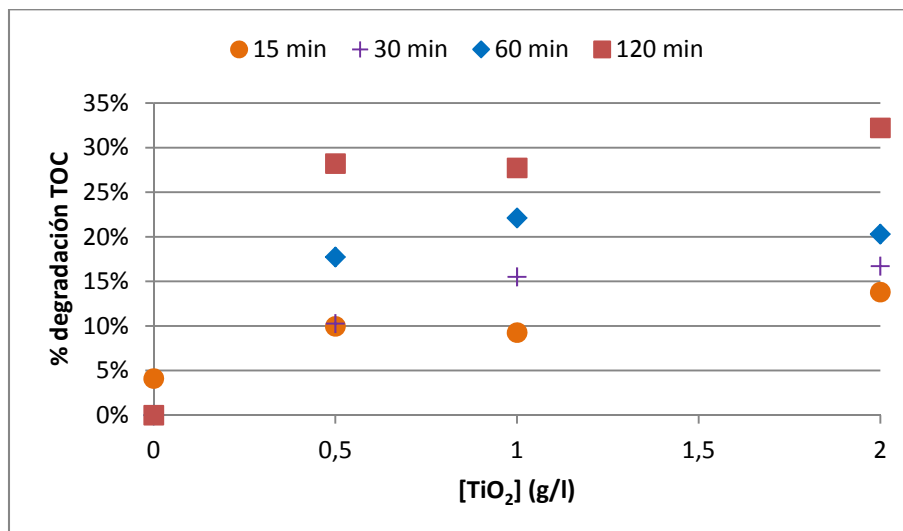


Figura 11: Influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  en la degradación de TOC en matriz de agua destilada

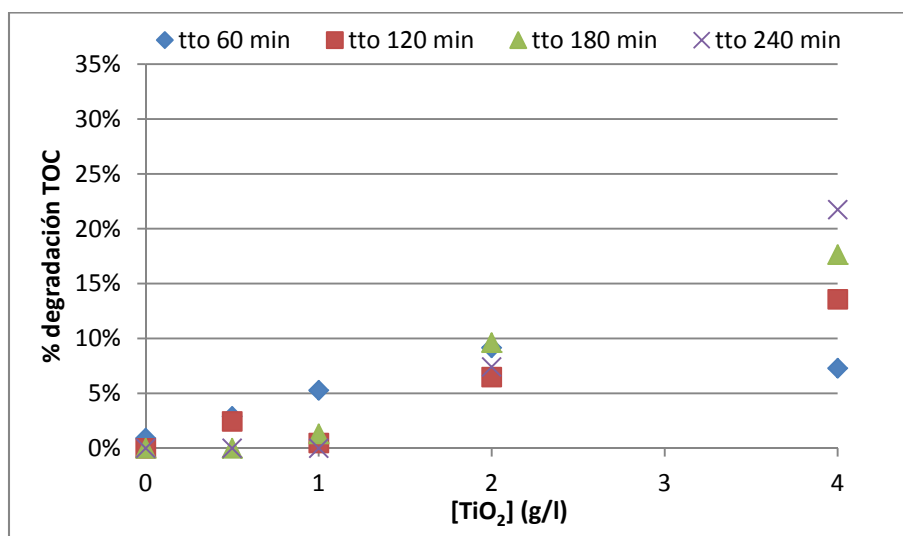


Figura 12: Influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  en la degradación de TOC en matriz de agua de salida EDAR sintética

En la Figura 11 no se observa una tendencia clara al aumentar la dosis de  $\text{TiO}_2$  (0.5-2 g/l). Sin embargo, se observa que la mineralización completa aumenta proporcionalmente con el tiempo de tratamiento.

En la Figura 12 se observa una mineralización superior al 10% para dosis de 4 g/l de  $\text{TiO}_2$  y tratamientos superiores a 2 horas.



Si se comparan ambas matrices, se observa que en los ensayos de agua destilada se alcanza una degradación de TOC superior al 25 % con un tratamiento de 2 horas y 0.5 g/l de  $\text{TiO}_2$ , mientras que en los ensayos de agua de salida de EDAR sintética, para alcanzar una degradación del 20 % es necesario una concentración de 4 g/l de  $\text{TiO}_2$  y 240 min de tratamiento. También, se observa una mineralización completa muy inferior a la degradación de cafeína, esto es debido a que durante la degradación de la cafeína se forman compuestos orgánicos intermedios.

#### 4.1.3 Estudio de la influencia del tiempo de tratamiento

Para analizar la influencia del tiempo de tratamiento se realizan experimentos de oxidación (Apartado 3.4) en dos matrices (Apartado 3.2.1; agua destilada y Apartado 3.2.2, agua de salida EDAR sintética).

Condiciones de operación:

- Concentraciones de  $\text{TiO}_2$ : 0, 0.5, 1, 2, 4 g/l
- Tiempo de tratamiento UVA/Vis: 15 – 240 min

Como parámetros de control se cuantifican la cafeína y el carbono orgánico total antes y después del tratamiento de fotocatalisis y se analiza la reducción de su concentración.

##### 4.1.3.1 Degradación de cafeína

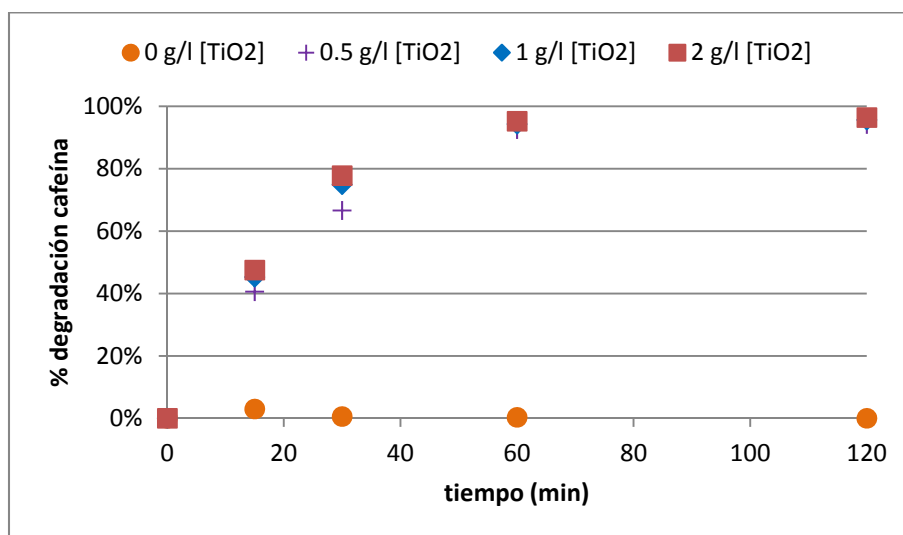


Figura 13: Influencia del tiempo de tratamiento en la degradación de cafeína en matriz de agua destilada

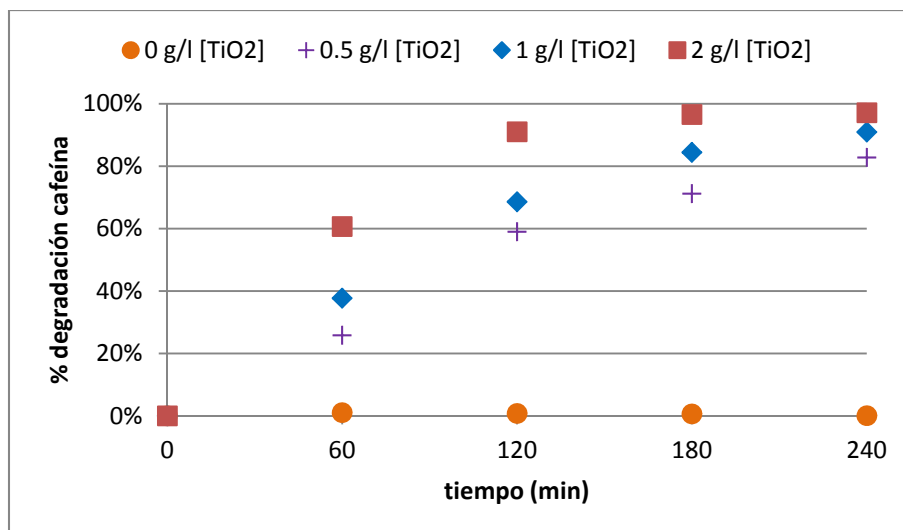


Figura 14: Influencia del tiempo de tratamiento en la degradación de cafeína en matriz de agua de salida EDAR sintética

La Figura 13 muestra los resultados obtenidos tras realizar ensayos de oxidación a distintos tiempos de tratamiento (15, 30, 60, 120 min) utilizando diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> (0, 0.5, 1, 2 g/l) en una matriz de agua destilada. Se observa que al aumentar el tiempo de tratamiento de la muestra aumenta la degradación de cafeína. No se observan diferencias significativas en los resultados de degradación entre las dosis de TiO<sub>2</sub> estudiadas (0.5, 1, 2 g/l) con diferentes tiempos de tratamiento.

La Figura 14 muestra los resultados obtenidos tras realizar ensayos de oxidación a distintos tiempos de tratamiento (60, 120, 180 y 240 min) utilizando diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> (0, 0.5, 1, 2 g/l) en una matriz de agua de salida de EDAR sintética. En la Figura 14 se observa de nuevo que la degradación de cafeína aumenta al aumentar el tiempo de tratamiento (60, 120, 180, 240 min) y la dosis de TiO<sub>2</sub>.

Si se comparan ambas matrices, se observa que en los ensayos de agua destilada se alcanza el 90 % de degradación de cafeína a los 60 min de tratamiento con una dosis de TiO<sub>2</sub> de 0.5 g/l y no se observan diferencias significativas entre las distintas dosis de catalizador utilizado. En cambio en los ensayos con agua de salida de EDAR sintética se necesita al menos una concentración de 2 g/l y 120 min de tratamiento para superar el 90 % de degradación de cafeína. Además, se pueden observar diferencias significativas entre las distintas dosis de catalizador utilizadas en la matriz de agua de salida de EDAR sintética.

#### 4.1.3.2 Degradación de carbono orgánico total

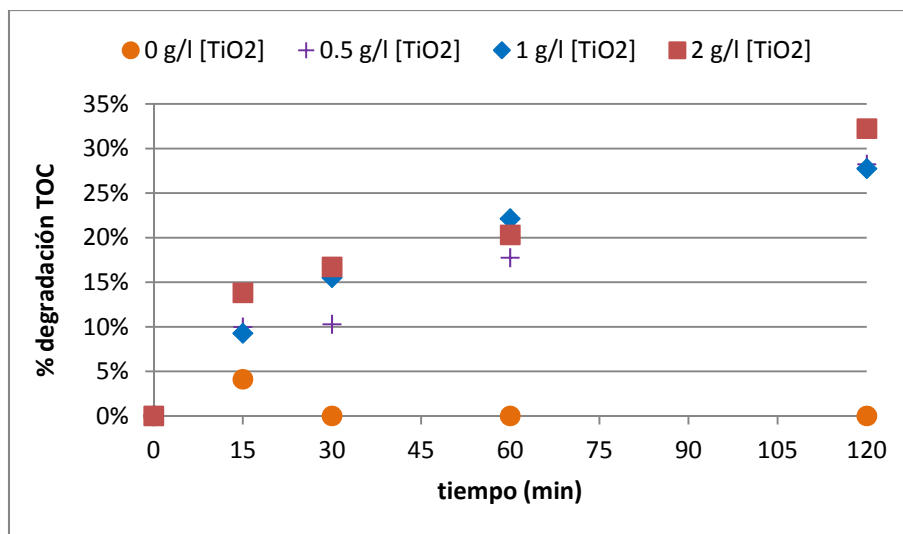


Figura 15: Influencia del tiempo de tratamiento en la degradación de TOC en matriz de agua destilada

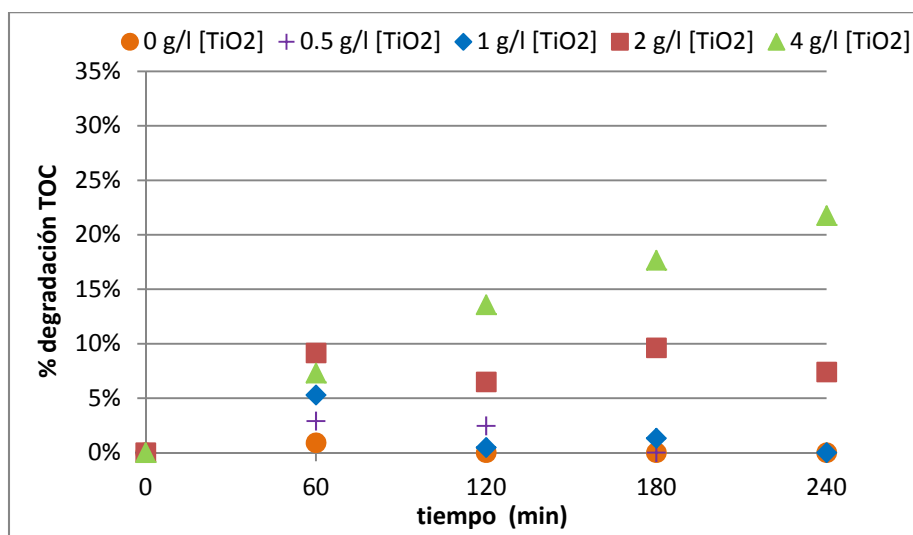


Figura 16: Influencia del tiempo de tratamiento en la degradación de TOC en matriz de agua de salida EDAR sintética

La Figura 15 muestra los resultados de mineralización completa (degradación TOC) obtenidos tras realizar ensayos de oxidación a distintos tiempos de tratamiento UVA/Vis variando la dosis de TiO<sub>2</sub> en una matriz de agua destilada. Se observa que al aumentar el tiempo de tratamiento aumenta la degradación de TOC sin presentarse diferencias significativas en los resultados de mineralización para las diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> estudiadas (0.5, 1, 2 g/l).

La Figura 16 muestra los resultados de mineralización completa (degradación TOC) obtenidos tras realizar ensayos de oxidación a distintos tiempos de tratamiento UVA/Vis variando la dosis de TiO<sub>2</sub> en una matriz de agua de EDAR sintética. Se observa que la degradación de TOC aumenta con el tiempo de tratamiento con una dosis de 4 g/l de TiO<sub>2</sub>. Sin embargo no se

observa una tendencia clara en los resultados de mineralización para otras dosis de catalizador estudiadas (0.5, 1 y 2 g/l de  $\text{TiO}_2$ ).

Si se comparan ambas matrices, cabe destacar que en los ensayos de agua destilada se alcanza una degradación de TOC en torno al 30 % con 120 min de tratamiento UVA/Vis mientras que en los ensayos de agua de salida de EDAR sintética se alcanza una degradación máxima del 20 % con una concentración de 4 g/l de  $\text{TiO}_2$  y 240 min.

#### 4.1.4 Estudio de la influencia de la dosis y el tiempo de tratamiento combinados

Para estudiar simultáneamente la influencia de la dosis de dióxido de titanio y el tiempo de tratamiento se ha representado la degradación de cafeína o de carbono orgánico total en función de la concentración de  $\text{TiO}_2$  multiplicada por el tiempo de tratamiento, C·t. Estos resultados corresponden a los ensayos de oxidación realizados con agua de EDAR sintética (Figura 17).

##### 4.1.4.1 Degradación de cafeína

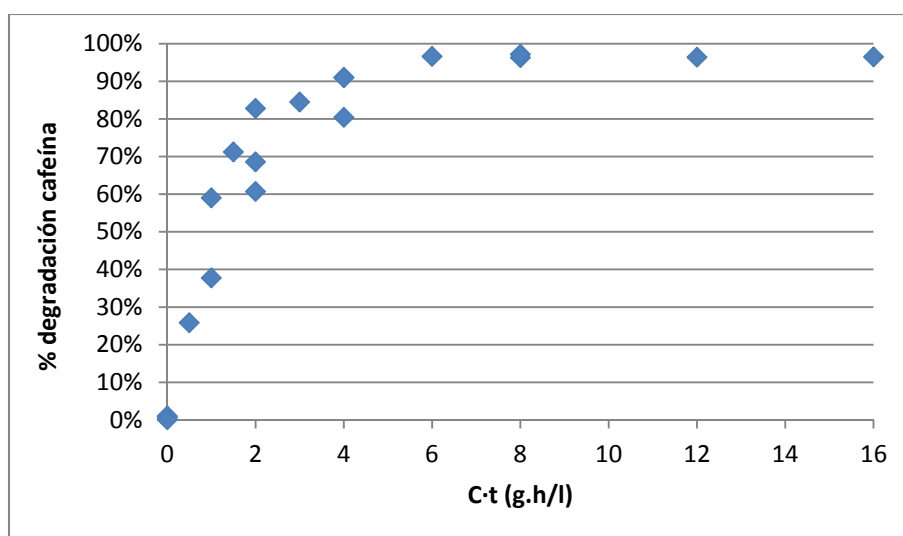


Figura 17: Influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  y del tiempo de tratamiento en la degradación de cafeína en matriz de agua de salida de EDAR sintética

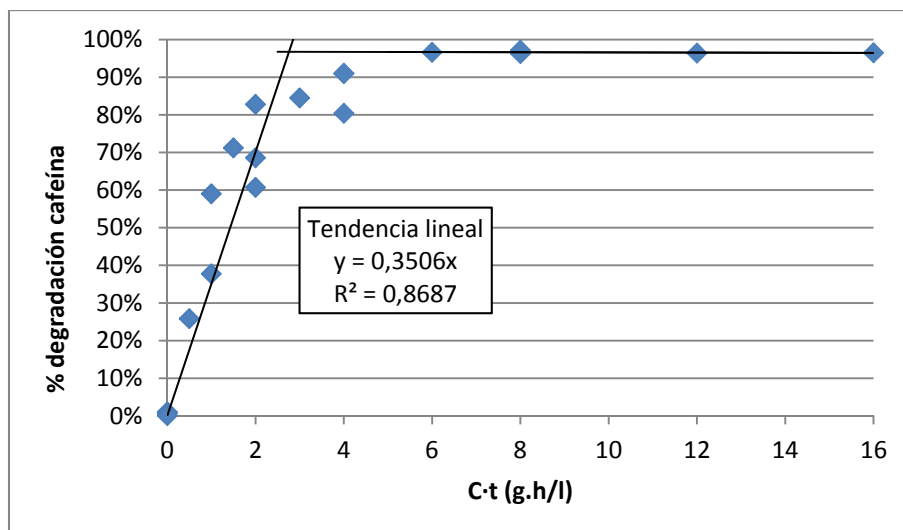


Figura 18: Modelización de las líneas de tendencias en la degradación de cafeína en matriz de agua de EDAR sintética en función de C·t (g.h/l)

Las Figuras 17 y 18 muestran la variación de la dosis de  $\text{TiO}_2$  y del tiempo de tratamiento en la degradación de cafeína en matriz de agua de salida de EDAR. Se observa que para C·t de 0 hasta 6 g.h/l la degradación de cafeína aumenta de manera lineal. A partir de C·t de 6 g.h/l los valores de degradación de cafeína permanecen constantes en torno al 95 %.

#### 4.1.4.2 Degradación de carbono orgánico total

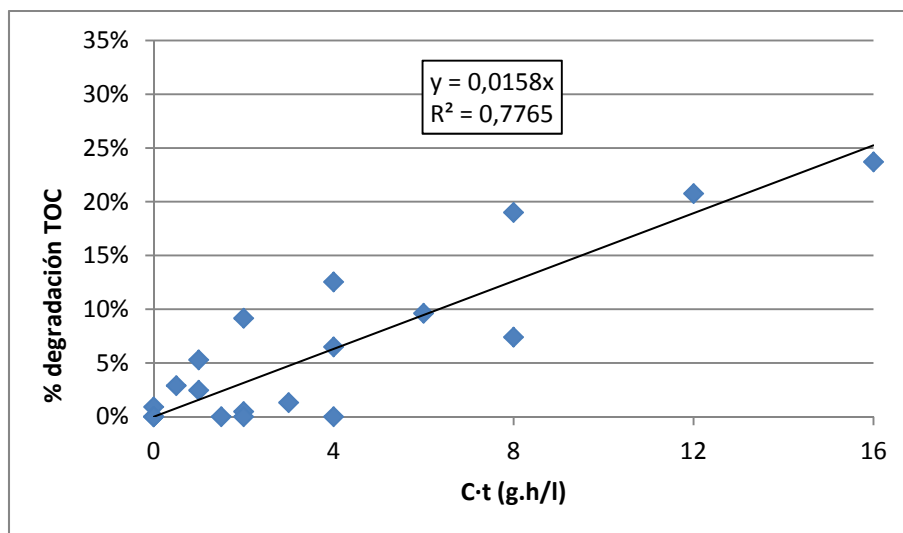


Figura 19: Influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  y del tiempo de tratamiento (en función de C·t) en la degradación de TOC en matriz de agua de salida de EDAR sintética

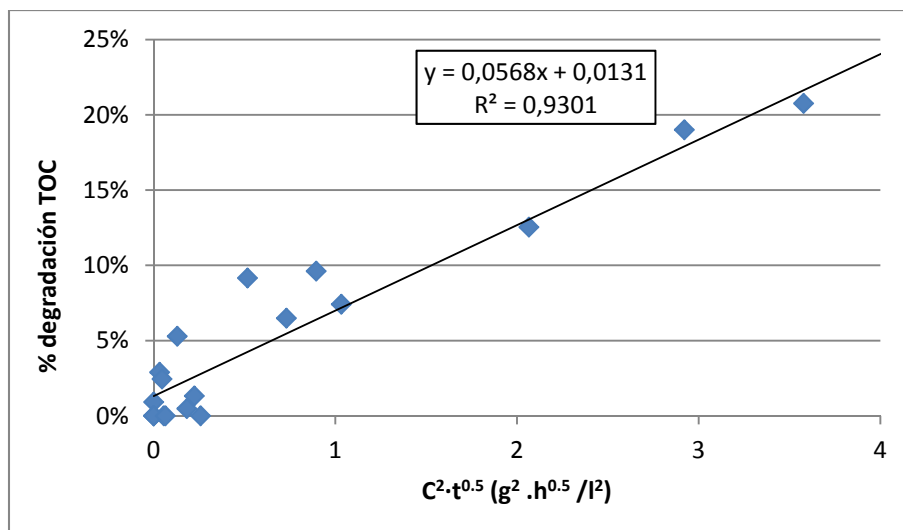


Figura 20: Influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  y del tiempo de tratamiento (en función de  $C^2 \cdot t^{0.5}$ ) en la degradación de TOC en matriz de agua de salida de EDAR sintética

En la Figura 19 se muestra Influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  y del tiempo de tratamiento (en función de  $C \cdot t$ ) en la mineralización completa (degradación de TOC) de la cafeína en matriz de agua de salida de EDAR sintética la mineralización completa (degradación de TOC) frente al producto  $C \cdot t$  (g·h/l).

Se observa que la serie de datos no tiene una tendencia clara ( $R^2 < 0,8$ ). Se mejora el ajuste de los datos si se representa la mineralización completa de la cafeína en función de  $C^2 \cdot t^{0.5}$  (Figura 20).

#### 4.1.5 Estudio de la influencia de la matriz

De los experimentos de oxidación realizados (Apartado 3.4) se estudia la influencia en tres matrices (Apartado 3.2.1; agua destilada, Apartado 3.2.2; agua de salida EDAR sintética y Apartado 3.2.3; agua de salida de EDAR real).

Condiciones de operación:

- Concentraciones de  $\text{TiO}_2$ : 0, 0.5, 1, 2, 4 g/l
- Tiempo de tratamiento UVA/Vis: 120 min

Como parámetros de control se cuantifican la cafeína y el carbono orgánico total (TOC) antes y después del tratamiento de fotocatalisis y se analiza la reducción de su concentración.

#### 4.1.5.1 Degradación cafeína

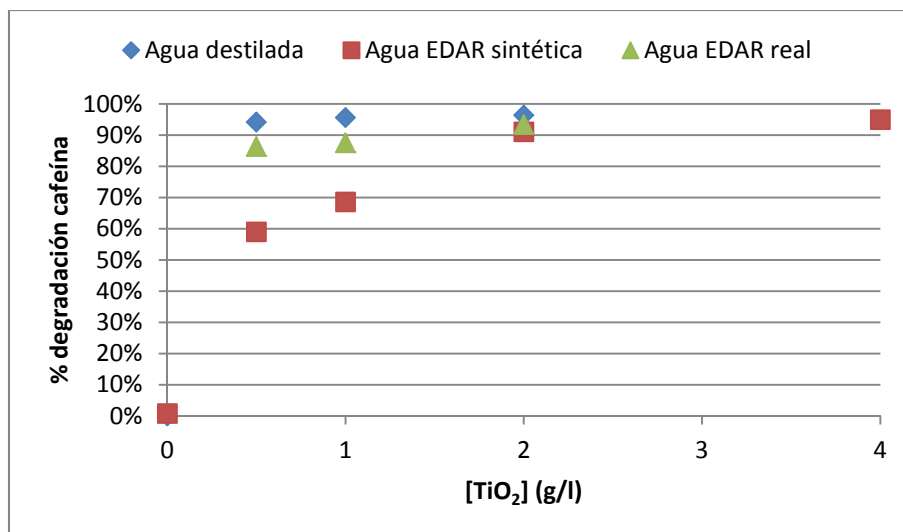


Figura 21: Influencia de la matriz con tiempo de tratamiento de 120 min en la degradación de cafeína

La Figura 21 muestra la influencia de la matriz con un tratamiento 120 min y distintas dosis de catalizador en la degradación de cafeína. Se observa que en el ensayo de agua destilada se supera el 90 % de degradación de cafeína con dosis de 0.5, 1 y 2 g/l de TiO<sub>2</sub>.

Sin embargo, tanto para la matriz de agua de salida de EDAR sintética como real, se necesita una dosis de 2 g/l de TiO<sub>2</sub> y un tratamiento de 120 minutos para alcanzar una degradación de cafeína superior al 90 %. Además, se observa que con dosis de 0.5 y 1 g/l de TiO<sub>2</sub> la matriz de agua de EDAR real presenta valores de degradación superiores a los de la matriz de agua de salida de EDAR sintética.

Si se compara la caracterización de dichas matrices (Tablas 4 y 5) se observa que los valores de DQO y TOC son superiores en el agua residual depurada sintética y por ello la efectividad de degradación es menor.

#### 4.1.5.2 Degradación de carbono orgánico total

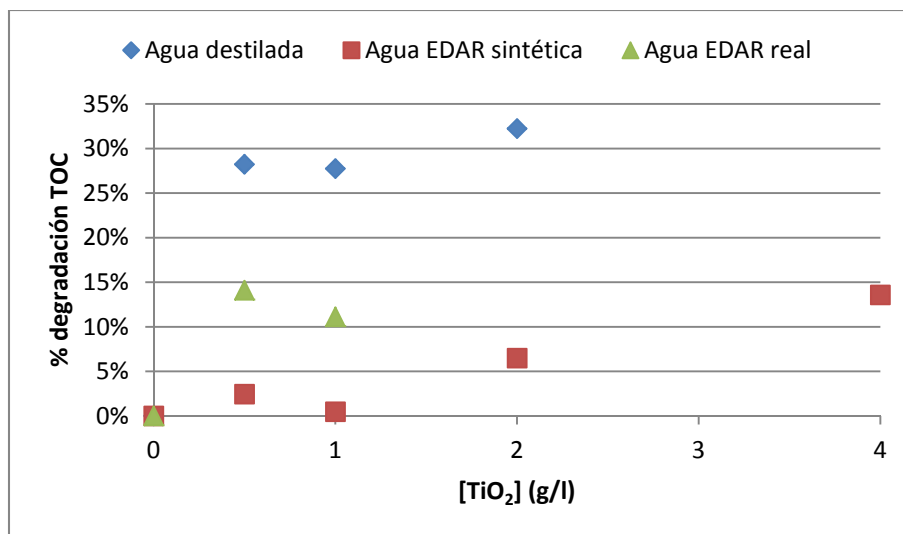


Figura 22: Influencia de la matriz con tiempo de tratamiento de 120 min en la degradación de TOC

La Figura 22 muestra los resultados obtenidos de mineralización completa tras realizar ensayos de oxidación de 120 min utilizando diferentes dosis de TiO<sub>2</sub> (0.5, 1, 2, 4 g/l). Se observa una mineralización completa mayor en la matriz de agua destilada, alrededor de un 30 % de degradación de TOC, mientras que en las matrices de agua de salida de EDAR sintética y agua de salida EDAR real la degradación máxima es del 15 % con una concentración de 0.5 y 4 g/l de TiO<sub>2</sub>, respectivamente. En el agua de salida de EDAR de Cortes, se observa una mineralización completa (disminución de TOC) intermedia entre ambas matrices.

#### 4.1.6 Modelización cinética de degradación

Para estudiar la degradación de la cafeína en los ensayos de oxidación, se analizan las cinéticas de degradación de los resultados obtenidos en las matrices de agua destilada y agua de salida de EDAR sintética (Apartados 3.2.1 y 3.2.2).

##### 4.1.6.1 Matriz de agua destilada

Se analiza la cinética para dosis de 0.5, 1 y 2 g/l de TiO<sub>2</sub> y tiempos de tratamiento UVA/Vis de 15, 30, 60 y 120 minutos. A modo de ejemplo, en las Figuras 23, 24 y 25 se muestra el ajuste de una cinética de primer orden de los resultados de oxidación con una dosis de 1 g/l de TiO<sub>2</sub>. El ajuste para el resto de los ensayos de oxidación, a diferentes dosis, se muestra en el ANEXO III.



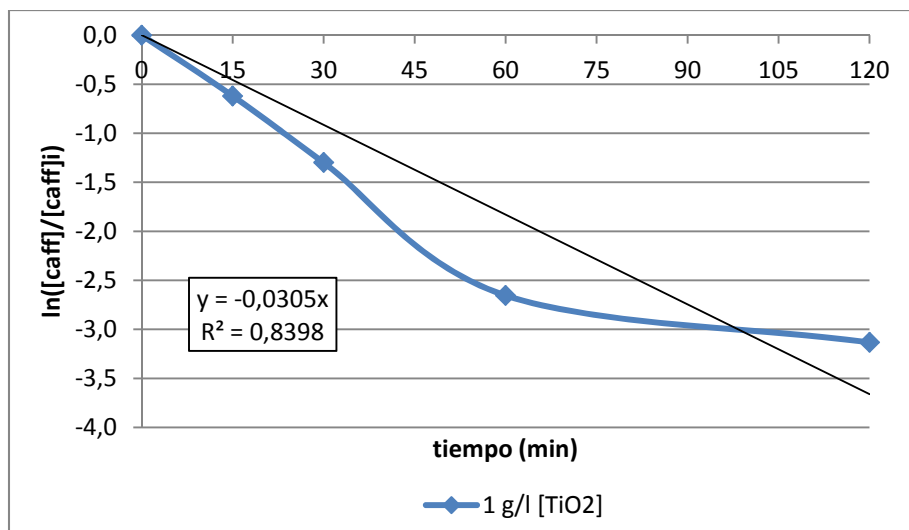


Figura 23: Análisis cinético de 1<sup>er</sup> orden, ajuste lineal a concentración inicial conocida, en agua destilada

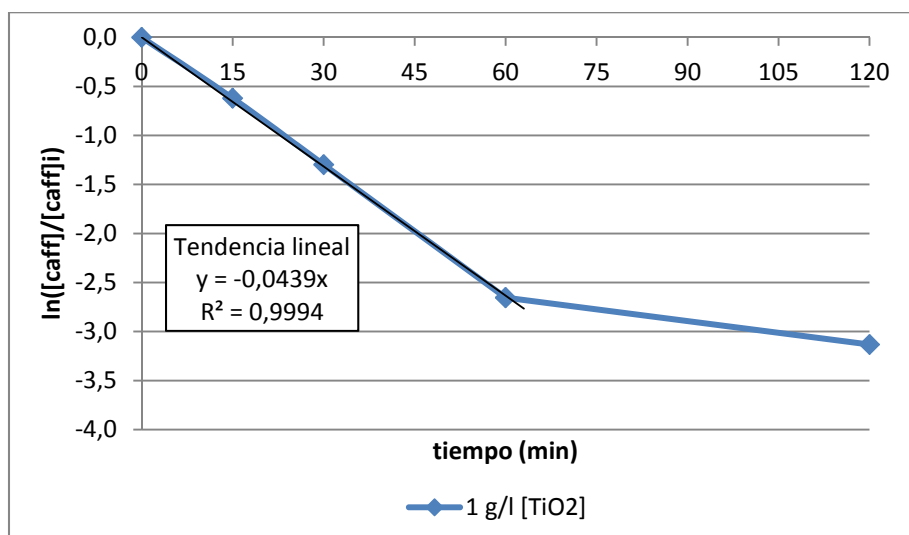


Figura 24: Análisis cinético de 1<sup>er</sup> orden en dos etapas, a concentración inicial conocida, en agua destilada

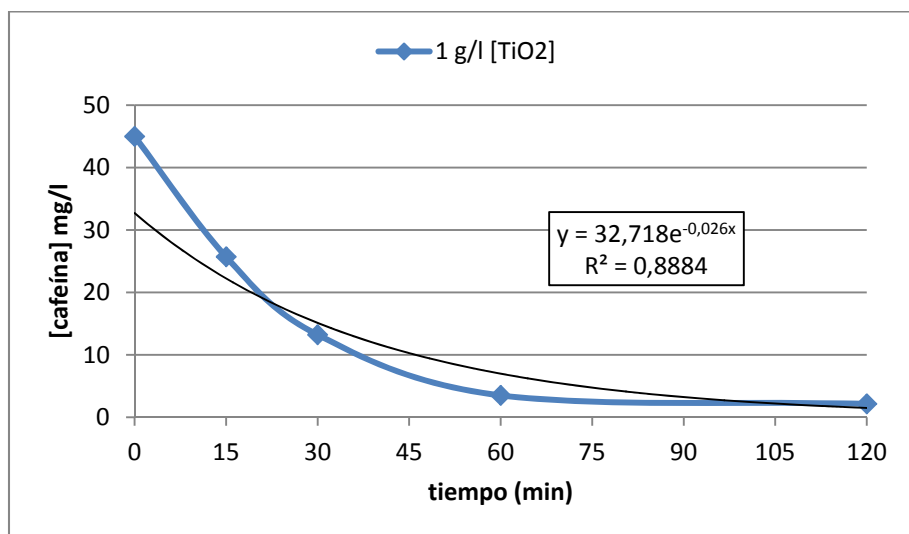


Figura 25: Análisis cinético de 1<sup>er</sup> orden, ajuste exponencial sin fijar la concentración inicial, en agua destilada

Como se observa en las Figuras 23, 24 y 25, durante los primeros 60 min de tratamiento la degradación de cafeína aumenta más rápido. A partir de ese tiempo, la degradación pasa a ser más lenta lo que marca un comportamiento con tendencia constante, por lo que en este caso, el tiempo óptimo para la degradación de cafeína corresponde a los primeros 60 minutos de tratamiento.

En la Tabla 9 se presenta el resumen de todos los datos obtenidos del ajuste cinético en los ensayos de agua destilada.

Tabla 9: Parámetros cinéticos de primer orden en los ensayos de oxidación en agua destilada y dosis de  $\text{TiO}_2$  de 1 g/l

Matriz agua destilada	Parámetros cinéticos de primer orden			
	Ecuación	Regresión $R^2$	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
<b>Ajuste lineal</b>				
Figura 23	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0305t$	0.84	0.0305	22.7
Figura 24 Tendencia lineal	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0439t$	0.99	0.0439	15.8
<b>Ajuste exponencial</b>				
Figura 25	$C = 32.72e^{-0.026t}$	0.89	0.026	26.7

#### 4.1.6.2 Matriz de agua de salida de EDAR sintética

Se analiza la cinética para dosis de 0.5, 1, 2 y 4 g/l de  $\text{TiO}_2$  y tiempos de tratamiento UVA/Vis de 60, 120, 180 y 240 minutos. A modo de ejemplo, en las Figuras 26 y 27 se muestra el ajuste de una cinética de primer orden de los resultados de oxidación con una dosis de 1 g/l de  $\text{TiO}_2$ . El ajuste para el resto de los ensayos de oxidación, a diferentes dosis, se muestra en el ANEXO III.

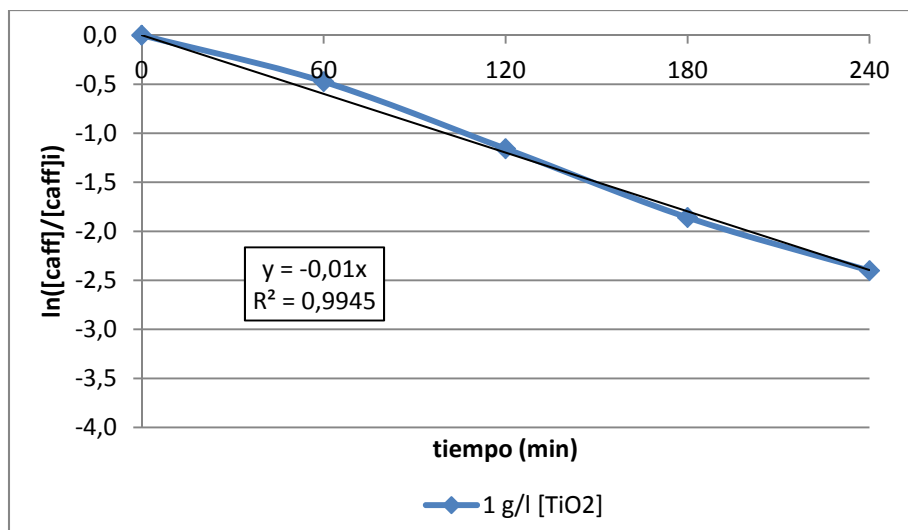


Figura 26: Análisis cinético de 1<sup>er</sup> orden, ajuste lineal a concentración inicial conocida, en agua de salida EDAR sintética

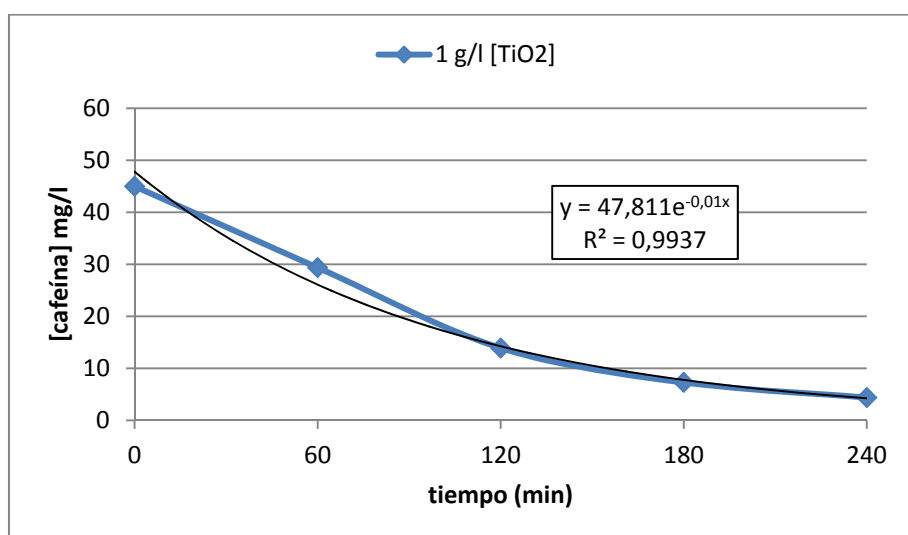


Figura 27: Análisis cinético de 1<sup>er</sup> orden, ajuste exponencial sin fijar la concentración inicial, en agua de salida EDAR sintética

En la Figura 26 se observa que a diferencia de los resultados en agua destilada, en agua de EDAR sintética la degradación de cafeína presenta un comportamiento lineal a lo largo de todo el tiempo de tratamiento. En el resto de ensayos de oxidación a diferentes dosis de  $TiO_2$ , se observa que si se aumenta la dosis de  $TiO_2$  la degradación de cafeína aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor máximo y luego se mantiene en torno a este hasta el final del tratamiento (ANEXO IV).

En la Figura 27, se observa que el ajuste exponencial de los resultados presenta una buena modelización con una regresión próxima a la unidad ( $R^2 = 0,9937$ ) y una constante cinética,  $k$ , igual a la obtenida en la modelización lineal.

En la Tabla 10 se presenta el resumen los datos obtenidos del ajuste cinético en los ensayos de agua de salida EDAR sintética.

Tabla 10: Parámetros cinéticos de primer orden en los ensayos de oxidación en agua de salida EDAR sintética y dosis de  $\text{TiO}_2$  de 1 g/l

Matriz agua EDAR sintética	Parámetros cinéticos de primer orden			
	Ecuación	Regresión $R^2$	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
<b>Ajuste lineal</b>				
Figura 26	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.01t$	0.99	0.01	69.3
<b>Ajuste exponencial</b>				
Figura 27	$C = 47.811e^{-0.01t}$	0.99	0.01	69.3

En la Tabla 10 se observa que el ajuste exponencial presenta un valor de concentración inicial de cafeína de 47.8 mg/l, este valor es similar al valor real de concentración inicial (45 mg/l).

En la Tabla 11 se presenta el resumen de los parámetros cinéticos obtenidos en los ensayos de oxidación en agua destilada y en agua de salida de EDAR sintética. El ajuste para el resto de los ensayos de oxidación, a diferentes dosis, se muestra en el ANEXO III.

Tabla 11: Parámetros cinéticos de primer orden de los ensayos de oxidación en agua destilada y agua de salida EDAR sintética

Dosis de $\text{TiO}_2$	Matriz agua destilada			Matriz agua EDAR sintética		
	$R^2$	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
0.5 g/l	0.81	0.028	24.7	0.99	0.007	96.3
1 g/l	0.84	0.031	22.7	0.99	0.01	69.3
2 g/l	0.89	0.033	20.8	0.94	0.017	40.8
4 g/l	-	-	-	0.77	0.017	40.8

En la Tabla 11 se observa que los resultados obtenidos de degradación de cafeína en la matriz de agua de EDAR sintética se ajustan mejor a una cinética de primer orden que los resultados de degradación en agua destilada, ya que se obtienen regresiones más próximas a la unidad.

En la matriz de agua de EDAR sintética se observa también, que los valores de k ( $\text{min}^{-1}$ ) son inferiores a los de la matriz de agua destilada, por tanto los tiempos medios,  $t_{1/2}$ , son superiores, es decir, se degrada más lentamente. Como se menciona en otros apartados, esto es debido a que la matriz de EDAR sintética tiene compuestos que pueden competir o participar en las reacciones, por lo que se necesita aumentar el tiempo de tratamiento y/o la dosis de catalizador para alcanzar el mismo porcentaje de degradación.

## 4.2 Ensayos de clarificación para la separación del dióxido de titanio

El titanio presente en el catalizador de dióxido de titanio, se considera sustancia peligrosa de Lista II según la legislación vigente y su vertido al medio ambiente está limitado, por lo que se hace necesario considerar su eliminación para tratamiento fotocatalítico en depuración.

En los ensayos de clarificación (Apartado 3.5), tanto en los de decantación como en los de coagulación-floculación-decantación (C-F-D), se analiza la capacidad de sedimentación del  $\text{TiO}_2$  en dos muestras (agua destilada, Apartado 3.2.1 y agua de salida EDAR sintética, Apartado 3.2.2). Además el ensayo de C-F-D, se realiza con agua de salida EDAR real (Apartado 3.2.3).

Para caracterizar la velocidad de sedimentación y por tanto la clarificación de la muestra se mide la turbidez a lo largo del tiempo en la superficie. Los resultados obtenidos en los ensayos de clarificación se muestran en el ANEXO IV.

### 4.2.1 Resultados de decantación

En los ensayos de sedimentación (Apartado 3.5) se realiza un tratamiento previo de UVA/Vis de 60 minutos con dosis de  $\text{TiO}_2$  entre 0.5 y 2 g/l, para simular el tratamiento completo y estudiar la sedimentación posterior del catalizador para su separación. Los ensayos se realizan a pH natural y a pH ajustado (pH similar al efluente de una EDAR) en el caso de las muestras de agua destilada (Apartado 3.2.1) para estudiar la influencia del pH.

#### 4.2.1.1 Matriz de agua destilada

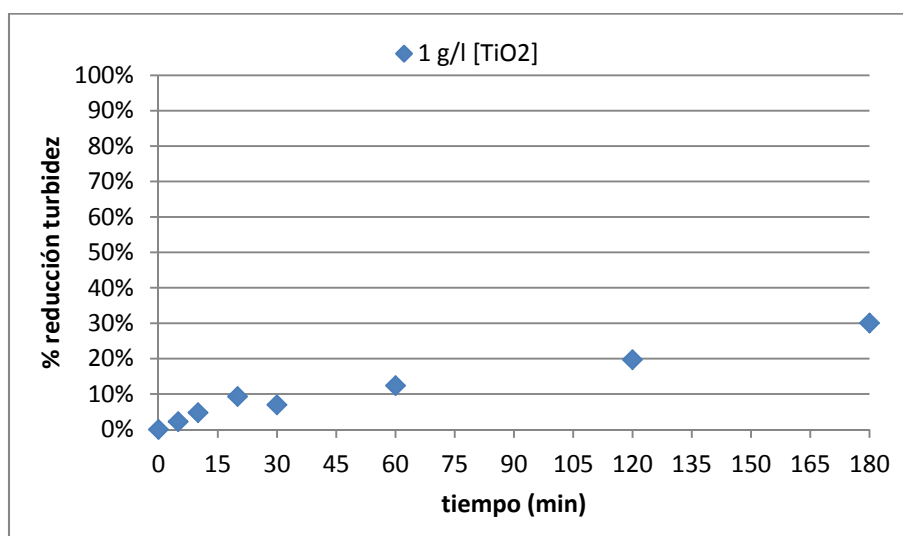


Figura 28: Reducción de turbidez a pH natural (pH 5) en matriz de agua destilada

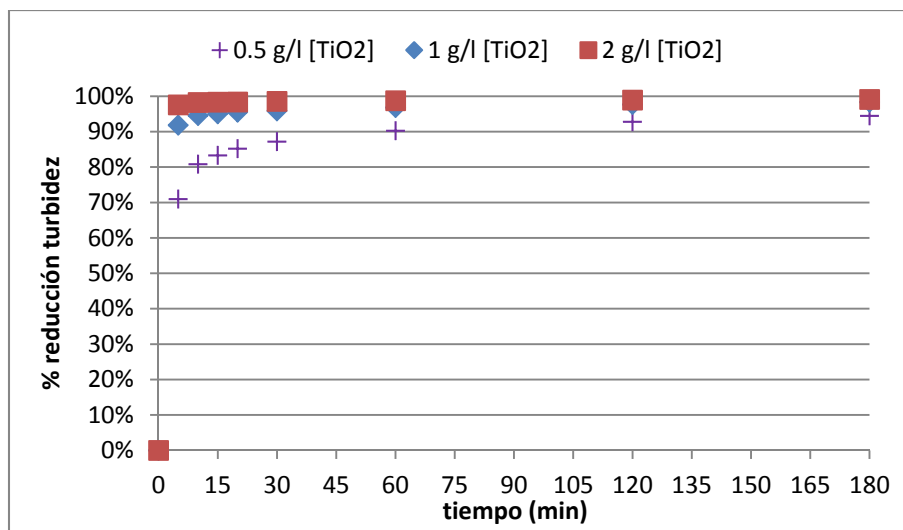


Figura 29: Reducción de turbidez a pH ajustado (pH 7) en matriz de agua destilada

La Figura 28 muestra la sedimentación del  $\text{TiO}_2$  (dosis de 1g/l) a pH natural (pH 5) en agua destilada. Se observa que la turbidez se reduce con el tiempo hasta un valor máximo de reducción del 30 % a los 180 min de sedimentación, valor que corresponde a una turbidez de 3285 NTU.

En la Figura 29 se muestra la sedimentación del  $\text{TiO}_2$  (dosis de 0.5, 1 y 2 g/l) en la misma matriz a pH ajustado (pH 7). Se observa que la turbidez se reduce con el tiempo manteniéndose constante tras alcanzar un valor máximo de reducción de turbidez (95-98%), resultado que corresponde a una turbidez final en torno a 150 NTU. Según dicta la legislación vigente (RD 1620/2007, Anexo I.A) (Tabla 1) el valor máximo admisible de turbidez del agua regenerada para uso agrícola es 10 NTU. Se observa que la turbidez obtenida en 180 min de decantación no cumple la legislación. Sin embargo, en el ANEXO V se muestra la serie completa de resultados de los ensayos de decantación en agua destilada, en los que se observa que a pH ajustado y para tiempos superiores a 1200 min (20 horas), la turbidez medida cumple con la legislación ya que es inferior a 10 NTU.

También se observa en la Figura 29 que la reducción de turbidez aumenta al aumentar la concentración de  $\text{TiO}_2$ .

Si se comparan ambas figuras, se observa una influencia importante del pH. Se obtienen resultados de sedimentación mejores a pH 7 que a pH 5 (pH natural). Esto es debido a que el punto isoeléctrico del  $\text{TiO}_2$  está próximo a 7, favoreciendo así la precipitación del mismo.

#### 4.2.1.2 Matriz de agua de salida de EDAR sintética

Los ensayos de sedimentación en muestras de agua de salida EDAR sintética se realizan a pH natural.

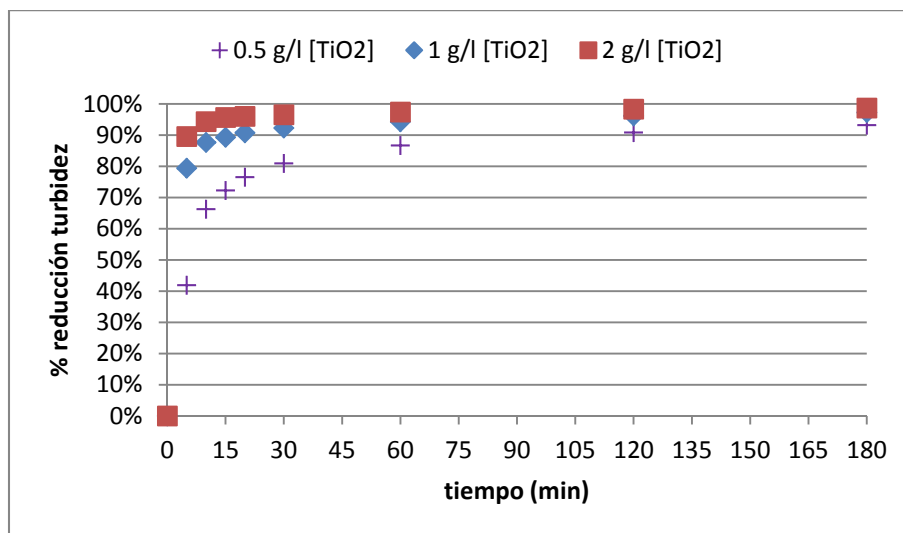


Figura 30: Reducción de turbidez en matriz de agua de salida EDAR sintética

En la Figura 30 se muestra la sedimentación de distintas dosis de  $\text{TiO}_2$  (0.5, 1 y 2 g/l) en agua de EDAR sintética a pH natural (pH 7.5). Se observa que la turbidez se reduce con el tiempo manteniéndose constante tras alcanzar un valor máximo de reducción de turbidez (95-98%), valor que corresponde a una turbidez en torno a 100 NTU. Al igual que con el agua destilada, este valor de turbidez no cumple la legislación. Sin embargo, en el ANEXO V se muestra la serie completa de resultados de los ensayos de decantación en agua de salida de EDAR sintética, en los que se observa que para tiempos superiores a 1200 min (20 horas) la turbidez medida cumple con la legislación ya que es inferior a 10 NTU.

También se observa una influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  ya que la reducción de turbidez es mayor al aumentar la concentración de  $\text{TiO}_2$ .

Si se comparan los resultados de sedimentación en las dos matrices (agua destilada y agua sintética) a pH natural, se observan una tendencia muy similar en ambos casos. Estos valores demuestran la capacidad de sedimentación del  $\text{TiO}_2$ .

### 4.2.2 Resultados de coagulación-floculación-decantación

Se realizan ensayos de coagulación-floculación-decantación (C-F-D) (Apartado 3.5.2). Antes del tratamiento en de agitación el Jar-Test, se adiciona una dosis de  $\text{TiO}_2$  de 1 g/l y se irradia con luz UVA-visible durante 60 minutos.

Se realizan tres tipos de tratamiento en el Jar-Test:

- Agitación 1, AG1: agitación enérgica a 200 r.p.m. durante 4 minutos seguida de una agitación lenta a 40 r.p.m. durante 15 minutos.
- Agitación 2, AG2: agitación enérgica a 200 r.p.m. durante 2 minutos seguida de una agitación lenta a 40 r.p.m. durante 7 minutos.
- Agitación 3, AG3: agitación lenta a 40 r.p.m. durante 15 minutos.

En las matrices de agua destilada y agua EDAR real se aplica sólo el primer tratamiento de agitación (AG1) mientras que en la matriz de agua de salida de EDAR sintética se realizan los tres tipos de agitación en el Jar-Test (AG1, 2 y 3).

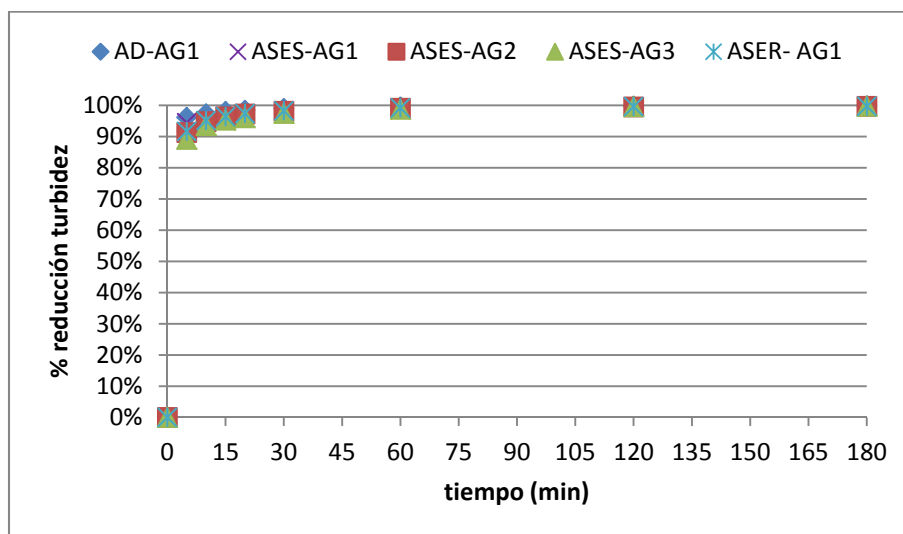


Figura 31: Reducción de turbidez variando el tratamiento Jar- Test en matriz de agua destilada (AD), de agua de salida EDAR sintética (ASES) y de agua de salida EDAR real (ASER)

La Figura 31 representa la reducción de la turbidez en matrices de agua destilada (AD), agua de EDAR sintética (ASES) y agua de EDAR real (ASER), tras aplicar diferentes tipos de tratamiento en el Jar-Test (AG1, 2 y 3). No se observan diferencias significativas entre los cinco casos analizados. Se observa un comportamiento de sedimentación similar en las tres matrices con el tratamiento de agitación 1 (AG1).



Si se analizan sólo los resultados de sedimentación del agua de EDAR sintética se observan reducciones similares para diferentes tiempos de agitación, por lo que se puede reducir el tiempo de tratamiento C-F-D sin empeorar la sedimentación del  $\text{TiO}_2$ .

También, se observa que la turbidez se reduce con el tiempo manteniéndose constante tras alcanzar un valor máximo de reducción de turbidez (95-98%) en las matrices, valor que corresponde a una turbidez final inferior a 10 NTU dejando decantar 180 min. Este valor de turbidez cumple la legislación aunque está próximo al valor máximo permitido (10 NTU). En el ANEXO V se muestra la serie completa de resultados de los ensayos de coagulación-floculación-decantación.

### 4.2.3 Comparación de los métodos de clarificación

Se comparan los dos métodos de clarificación para una dosis de  $\text{TiO}_2$  de 1 g/l en una matriz de agua de EDAR sintética.

En la Figura 32 se muestran la reducción de turbidez con los distintos métodos de clarificación; decantación (Apartado 3.5.1) y coagulación-floculación-decantación (tres tipos de agitación AG1, 2 y 3) (Apartado 3.5.2).

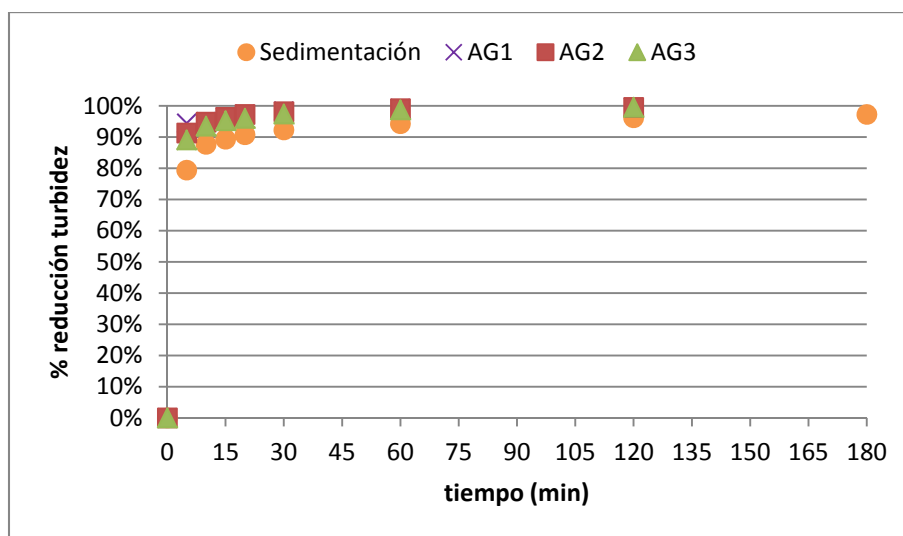


Figura 32: Comparación de los métodos de clarificación en matriz de agua EDAR sintética

En la Figura 32 se observa que el tratamiento de coagulación-floculación-decantación (AG1, AG2 y AG3) aumenta la velocidad de sedimentación, es decir, disminuye más rápidamente la turbidez. El tratamiento C-F-D facilita cumplir la legislación obteniendo una turbidez inferior a 10 NTU en 180 minutos frente a los 1200 minutos necesarios en el tratamiento de decantación.

### 4.3 Ensayos de reutilización

Una vez decantado el catalizador (Apartado 3.3.1) se estudia su posible reutilización con el fin de reducir los costes de tratamiento.

En los ensayos de reutilización en discontinuo (Apartado 3.6) se analiza la pérdida de eficacia del dióxido de titanio con el uso en la matriz de agua de salida de EDAR sintética (Apartado 3.2.2). Se detallan los resultados de los ensayos de reutilización en el ANEXO V.

La Figura 33 muestra los resultados obtenidos tras realizar ensayos de oxidación con un tiempo de tratamiento de 2h reutilizando 2 g/l de  $\text{TiO}_2$  en discontinuo. Se observa una pérdida de poder fotocatalítico tras 10 reutilizaciones en discontinuo. Los valores de degradación de cafeína se mantienen en torno al 65 % hasta el 7º uso. A partir del 8º uso hasta el 10º, los valores de degradación disminuyen desde dicho valor hasta el 55 %.

Si se analiza la reducción respecto a la degradación de cafeína inicial, se observa que tras 10 usos la degradación varía del 75% (1º uso) al 58% (10º uso), lo que representa una disminución en el poder oxidativo del  $\text{TiO}_2$  en torno al 20-25%.

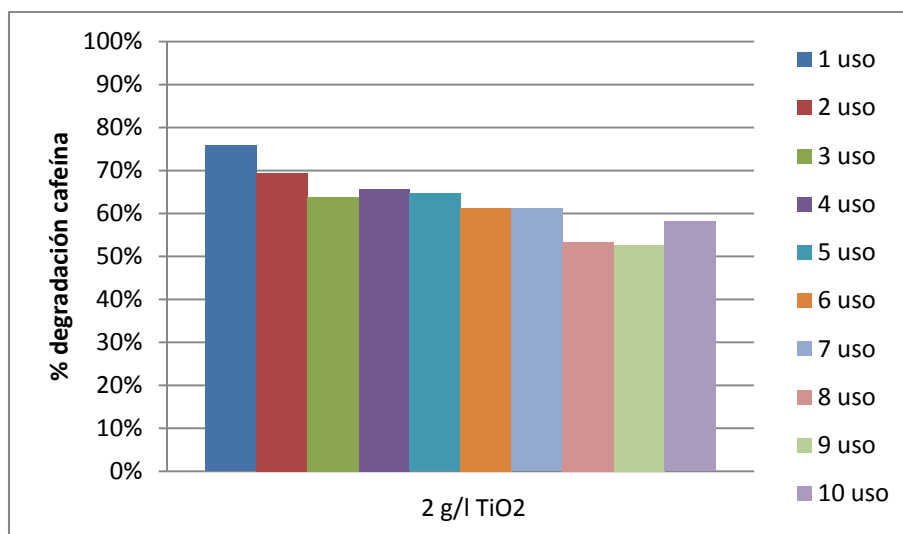


Figura 33: Reducción de cafeína con un tiempo de tratamiento UVA/VIS de 2 horas y 2 g/l de  $\text{TiO}_2$  durante su reutilización en discontinuo

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

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

- El tratamiento de fotocátalisis UVA/Vis y  $\text{TiO}_2$  es capaz de degradar la cafeína, tanto en aguas limpias como en aguas de salida de depuradora.
- Se decide realizar los ensayos con agua de salida de EDAR sintética para evitar la problemática asociada al agua de salida de EDAR real; su degradación a lo largo del tiempo y su variabilidad en la composición.
- La degradación de cafeína aumenta al aumentar la dosis de  $\text{TiO}_2$  y/o el tiempo de tratamiento UVA/Vis.
- Al analizar, de forma combinada, la influencia de la dosis de  $\text{TiO}_2$  y el tiempo de tratamiento en la degradación de cafeína en una matriz de agua de salida de EDAR sintética, se observa que para C·t de 0 hasta 6 g.h/l la degradación de cafeína aumenta de manera lineal. A partir de C·t de 6 g.h/l los valores de degradación permanecen constantes en torno al 95 %.
- Se observa una mineralización completa inferior a la degradación de cafeína (resultados de 20% y 95% respectivamente), debido a que la oxidación total a  $\text{CO}_2$  puede estar limitada formando compuestos orgánicos intermedios.
- Se observa que al aumentar la dosis de  $\text{TiO}_2$  y/o el tiempo de tratamiento se consigue una mayor mineralización de la cafeína aunque los resultados no presentan una tendencia clara.
- La matriz tiene una elevada influencia en la eficacia del tratamiento de fotocátalisis. Se observa que en agua destilada se supera el 90 % de degradación de cafeína para todas las dosis de  $\text{TiO}_2$  estudiadas (0.5, 1, 2 g/l). Sin embargo, en agua de salida EDAR sintética y de EDAR de Cortes, matrices más complejas, se alcanza el 90 % de degradación de cafeína a partir de 2 g/l de  $\text{TiO}_2$  y 120 minutos de tratamiento. El tratamiento es más eficaz en la matriz de agua de salida de la EDAR de Cortes que en el agua de EDAR sintética, debido a su contenido menor en materia orgánica.
- En los ensayos de clarificación mediante decantación, la capacidad de sedimentación del  $\text{TiO}_2$  mejora con pH cercanos a la neutralidad, esto es debido a que el punto isoeléctrico del  $\text{TiO}_2$  es próximo a 7, favoreciendo así la precipitación del mismo.
- El tratamiento de coagulación-floculación-decantación en agua de salida de EDAR sintética incrementa la velocidad sedimentación del  $\text{TiO}_2$ , es decir, disminuye más rápidamente la turbidez si se compara con la clarificación sólo mediante decantación.
- Se puede reducir el tratamiento de coagulación-floculación sin perder eficacia a 9 minutos en total (2 minutos a 200 r.p.m. y 7 minutos a 40 r.p.m.).
- Por último, se observa una reducción del poder oxidativo (20-25%) en los ensayos de reutilización en discontinuo en agua de salida de EDAR sintética (10 usos, 2 g/l de  $\text{TiO}_2$  y tratamientos de 120 min).

Como conclusión final, la presencia de  $\text{TiO}_2$  supone, en general, una degradación de cafeína mediante irradiación UVA-visible. Con una combinación de dosis de catalizador-tiempo de 6 g.h/l se degrada el 95% de la cafeína, pero dentro de unas limitaciones que han de ser consideradas. La composición de la matriz es un factor muy influyente y en consecuencia, la eficacia en la degradación del contaminante a estudio disminuye considerablemente en aguas que contienen determinadas sustancias (otros contaminantes, materia orgánica, bacterias u otros compuestos oxidables presentes) que pueden interferir en el proceso, como ocurre en el caso de aguas de salida de depuradora, por lo que la composición del efluente de EDAR condicionará la eficacia del tratamiento, la dosis de catalizador y el tiempo de tratamiento .

Por último y como consecuencia de que el titanio se considera sustancia Peligrosa de Lista II según la legislación vigente y su vertido al medio ambiente está limitado, se hace necesario considerar su separación/eliminación. El tratamiento de coagulación-floculación-decantación ha resultado efectivo para su separación y su posterior reutilización reduciendo así los costes de tratamiento sin una disminución importante de la eficacia.

## CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S. Leal, T., (2001). *Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte.*, M. Blesa ed., Red CYTED VIII-G, 51-76
- ❖ Cho, M., Chung, H., Choi, W., Yoon, J. (2004). *Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection.* Water Research, 38, 1069-1077.
- ❖ Cho, M., Chung, H., Choi, W., Yoon, J. (2014). *Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications.* Water Research, 147, 8-16.
- ❖ Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., Mantzavinos, D. (2008). *Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 83, 769-776.
- ❖ Directiva 91/271/CEE de 21 de mayo sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. (1991). Diario Oficial de las Comunidades Europeas 135, 40-52.
- ❖ Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E. (2005). *Standard methods for the examination of water & wastewater.* Washington, D.C.: American Public Health Association.
- ❖ EPA. (2012). Guidelines for water reuse. United States Environmental Protection Agency.
- ❖ Fernández, P., Martín-Esteban, A., Pérez-Conde, C., Vidal, M. (2002). *Toma y tratamiento de muestras*, Editorial Síntesis.
- ❖ Harris, D.C. (2003). *Análisis químico cuantitativo*, Editorial Reverté S.A.
- ❖ Helali, S., Polo-López, M. I., Fernández-Ibáñez, P., Ohtani, B., Amano, F., Malato, S., Guillard, C. (2013). *Solar photocatalysis: A green technology for E. coli contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 276, 31-40.
- ❖ Herrera-Melian, J. A., Doña Rodríguez, J. M., Viera Suárez, A., Tello Rendón, E., Valdes do Campo, C., Arana, J., Pérez Peña, J. (2000). *The photocatalytic disinfection of urban waste waters.* Chemosphere, 41, 323–327.
- ❖ Iglesias Esteban, R., Ortega de Miguel, E. (2008). *Present and future of wastewater reuse in Spain.* Desalination, 218, 105-119.
- ❖ Lanao, M., Ormad, M. P., Mosteo, R., Ovelleiro, J. L. (2012). *Inactivation of Enterococcus sp. by photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in natural water.* Solar Energy, 86, 619-625.

- ❖ Malato, S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. Catalysis Today, 147, 1-59.
- ❖ Marques, R., Sampaio, M., Carrapiço, P., Silva, C., Morales-Torres, S. (2013). *Photocatalytic degradation of caffeine: developing solutions for emerging pollutants*. Catalysis Today, 209, 108-115.
- ❖ McGuigan, K. G., Joyce, T. M., Conroy, R. M., Gillespie, J. B., Elmore-Meegan, M. (1998). *Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process*. Journal of Applied Microbiology, 84, 1138-1148.
- ❖ Mosteo, R., Ormad, M. P., Goñi, P., Rodríguez-Chueca, J., García, A., Clavel, A. (2013). *Identification of pathogen bacteria and protozoa in treated urban wastewaters discharged in the Ebro River (Spain): water reuse possibilities*. Water Science & Technology, 68, 575.
- ❖ Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. (2007). Boletín Oficial del Estado 294 50639-50661.
- ❖ Rincón, A. G., Pulgarin, C. (2007). *Solar Photolytic and Photocatalytic Disinfection of Water at Laboratory and Field Scale. Effect of the Chemical Composition of Water and Study of the Postirradiation Events*. Journal of Solar Energy Engineering, 129, 100.
- ❖ Rizzo, I., Meric, S., Guida, M., Kassinos, D., Belgiorno, V. (2009). *Heterogeneous photocatalytic degradation kinetics and detoxication of urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals*. Water Research, 43, 4070-4078.
- ❖ Robertson, J. M. C., J. Robertson, P. K., Lawton, L. A. (2005). *A comparison of the effectiveness of TiO<sub>2</sub> photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of three pathogenic micro-organisms*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 175, 51-56.
- ❖ Rodríguez-Chueca, J. (2013) Tesis doctoral Universidad de Zaragoza. *Aplicación de procesos fenton y pseudo-fenton en la regeneración de aguas residuales urbanas*
- ❖ Rodríguez-Chueca, J., Morales, M., Mosteo, R., Ormad, M. P., & Ovelleiro, J. L. (2013). *Inactivation of Enterococcus faecalis, Pseudomonas aeruginosa and Escherichia coli present in treated urban wastewater by coagulation–flocculation and photo-Fenton processes*. Photochemical & Photobiological Sciences, 12(5), 864. doi:10.1039/c3pp25352j
- ❖ Rodríguez, S., Santos, A., Romero, A., Vicente, F. (2012). *Kinetic of oxidation and mineralization of priority and emerging pollutants by activated persulfate*. Chemical Engineering Journal, 213, 225-234.
- ❖ Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. (2009). *Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation*. Chemosphere 74, 825-831.

- ❖ Torres, J. (2014). *Inactivación bacteriana en aguas de salida de depuradora mediante fotocatalisis con  $TiO_2$* . Proyecto fin de carrera. Universidad de Zaragoza.
- ❖ WHO. (2006). WHO Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. World Health Organization.
- ❖ Yuranova T., Enea O., Mielczarski E., Mielczarski J., Albers P. y Kiwi J. (2004). *Fenton immobilized photo-assisted catalysis Through a Fe/C structured fabric*. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 49, Nº1, pp. 39-50
- ❖ Zhou y Smith, 2002. *Advanced technologies in water and wastewater treatment*. J.Environ.Eng. Sci. 247-264





## ANEXO I. METODOLOGÍA ANALÍTICA

### I.I. pH

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

### I.II. Turbidez

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

### I.III. Conductividad

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

### I.IV. Sólidos en suspensión totales (SST)

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

## I.V. Oxígeno disuelto

Para la determinación del oxígeno disuelto se utiliza un medidor de oxígeno disuelto marca *Hanna Instruments*, modelo *HI 9146N* y se basa en el método estándar ASTM D4327.

## I.VI Demanda química de oxígeno

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

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

## I.VII Cafeína

Para la determinación de la cafeína se utiliza el espectrofotómetro de marca *Helios UV-VIS ThermoSpectronic*. La medida de la concentración de cafeína se realiza mediante rectas de calibrado. Se realizan dos rectas de calibrado, una con la matriz de agua destilada y otra con la matriz de agua de salida de EDAR sintética (Apartados 3.2.1 y 3.2.2, respectivamente) analizando patrones de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 45 y 50 mg/l de concentración de cafeína. La recta de calibrado obtenida con el agua de EDAR sintética se utiliza también para determinar la cafeína en el agua de salida EDAR real, después de comprobar la validez con diferentes patrones.

Al representar cada absorbancia (eje y) frente a su concentración (eje x) se obtiene una curva, en la que se puede interpolar la absorbancia obtenida con la disolución de concentración desconocida y de este modo averiguar su concentración. La absorbancia se mide a 272.5 nm de longitud de onda.

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

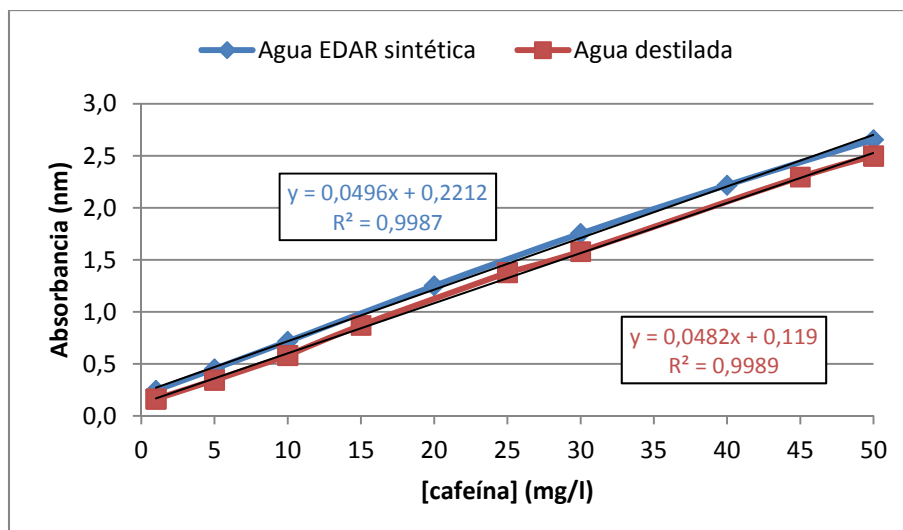


Figura I: Curvas de calibrado en matrices de agua destilada y agua de salida EDAR sintética

## I.VIII. Carbono orgánico total (TOC)

El Carbono Orgánico Total (TOC) es un método de medida del contenido en carbono de las sustancias orgánicas disueltas y en suspensión del agua. Para medirlo se utiliza el analizador de TOC marca *Shimadzu TOC- V<sub>CSH</sub>* basado en el método estándar 5310-B.

El método para analizar el TOC se basa en una oxidación catalítica a 680 °C. Como producto de la combustión se genera agua que se vaporiza y se elimina mediante una posterior condensación. Otro producto de la combustión es el carbono (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO<sub>2</sub>. Este CO<sub>2</sub> empleando una corriente de aire y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). De esta forma se calcula el carbono total (TC). El IC que contempla básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico. El TOC se establece por diferencia de los anteriores (TC- IC).

## I.IX. Análisis iónico

El análisis iónico se realiza mediante la técnica de cromatografía iónica. Para llevar a cabo la determinación se utiliza el método para el análisis de aniones y cationes. Se analiza nitratos, fluoruro, cloruro, bromuro, sulfato, nitrito y fosfato.

La rutina de funcionamiento de los equipos, así como la evaluación y adquisición de los datos se lleva a cabo mediante la conexión a un ordenador en el que está instalado el Software Chromeleon®.

**Bibliografía**

- ❖ Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E. (2005). Standard methods for the examination of water & wastewater. Washington, D.C.: American Public Health Association.

## ANEXO II. CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO

### II.I. Equipos empleados para la caracterización

Las medidas de difracción y fluorescencia de rayos X se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia, y las de microscopía electrónica (FESEM) en el Servicio de Microscopia Electrónica de Materiales, pertenecientes ambos al Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

#### Difracción de Rayos X

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

Los datos se han recogido con un difractómetro marca RIGAKU, modelo D/max 2500 provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40Kv y 80 mA con un ánodo de cobre (Cu) y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuKalfa. Las condiciones de medida son  $2\theta$  10 a 80  $\text{step}=0.03$   $t=1\text{s/step}$ . La determinación y cuantificación de fases se ha realizado con el programa MDI-Jade7 y la base de datos JCPDS-International Centre for Diffraction Data- 2000.

#### Fluorescencia de Rayos X

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

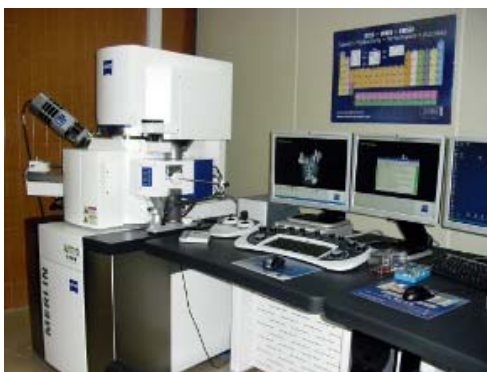
Para el análisis semicuantitativo de fluorescencia de rayos X se ha utilizado un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos X de *ThermoElectron*, serie *ARL*, modelo *ADVANT'XP*. El espectrómetro está equipado con un tubo de rayos X con ventana frontal de berilio (Be) y ánodo de rodio (Rh).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

#### Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo permite la observación y caracterización de materiales por espectrometría de energía dispersiva de RX de alta resolución. Es una herramienta que posibilita realizar análisis químicos cuantitativos y cualitativos y además crea imágenes de tres dimensiones utilizando electrones en lugar de ondas ligeras (cortas).

El equipo utilizado es microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™ (Figura II.1), que tiene las siguientes características:

- Cañón de emisión de electrones por emisión de campo de punta caliente.
- Permite observaciones de hasta 0.8nm de resolución espacial.
- Voltajes de aceleración entre 0.02 y 30 kV.
- Detectores de electrones secundarios y retrodispersados en la cámara y en la columna (in-lens).
- Detector EDS para Análisis de la Energía de los Rayos X dispersados INCA 350 de Oxford Instruments con resolución en energía de 127 eV a 5.9 KeV.
- Detector EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) para el registro y análisis de diagramas de Difracción de electrones retrodispersados y mapas de orientación cristalográfica.
- Detector STEM.
- Sistema de compensación de carga por inyección de nitrógeno. Este sistema permite la observación de muestras aislantes sin recubrir utilizando detectores de electrones de alto vacío.
- Sistema de limpieza por plasma ("plasma cleaner") y por inyección de oxígeno.



*Figura II.1: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)*

## II.II. Composición elemental

La Tabla II.I muestra la composición elemental del dióxido de titanio analizado, TiO<sub>2</sub> Degussa P25.

Tabla II.I: Composición elemental del dióxido de titanio utilizado

% Peso	Degussa P25	
	FESEM	Fluorescencia
Ti	32,76	50,82
O	66,71	38,64
Zn	-	4,43
Ca	-	2,05
S	-	1,03
Si	0,31	0,64
Na	-	0,70
Mg	-	0,19
Al	-	0,17
Cu	0,22	-
Otros	-	1,33

## II.III. Fases cristalinas

La Figura II.II muestra el difractograma de rayos X de una muestra de TiO<sub>2</sub> Degussa P25.

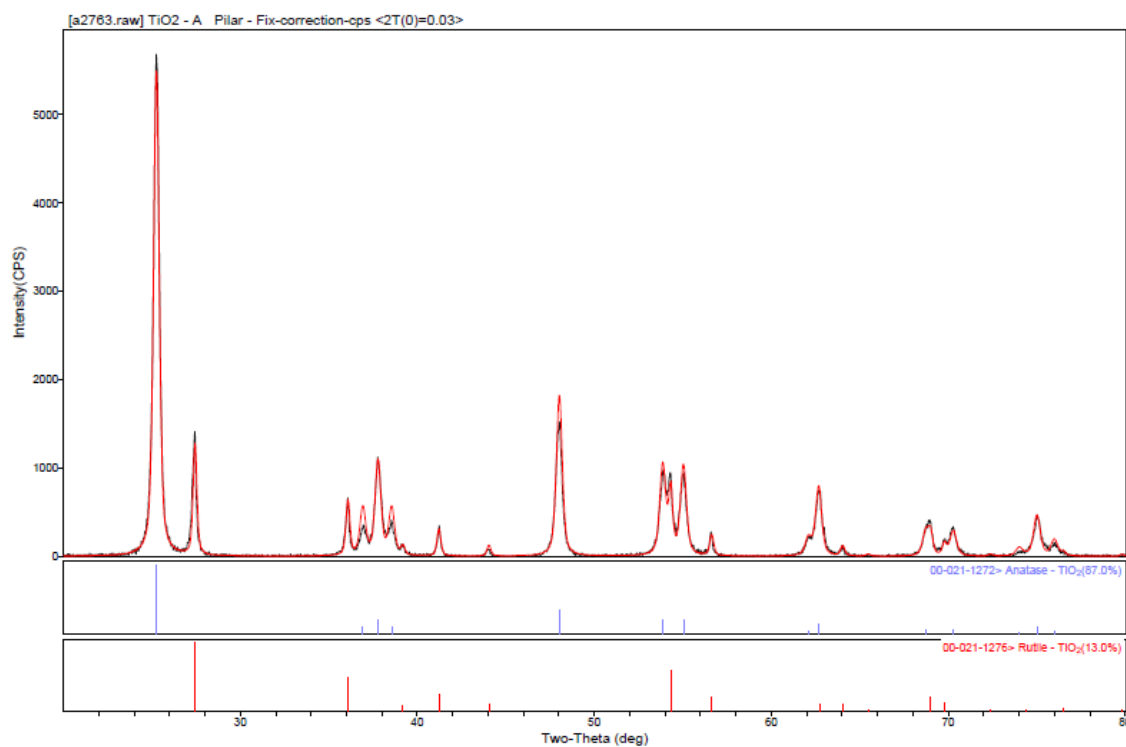


Figura II.II: Difractograma de Rayos X de una muestra de TiO<sub>2</sub> Degussa P25

## II.IV. Imágenes FESEM

La Figura II.III muestra diferentes imágenes de microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) del  $\text{TiO}_2$  Degussa P25.

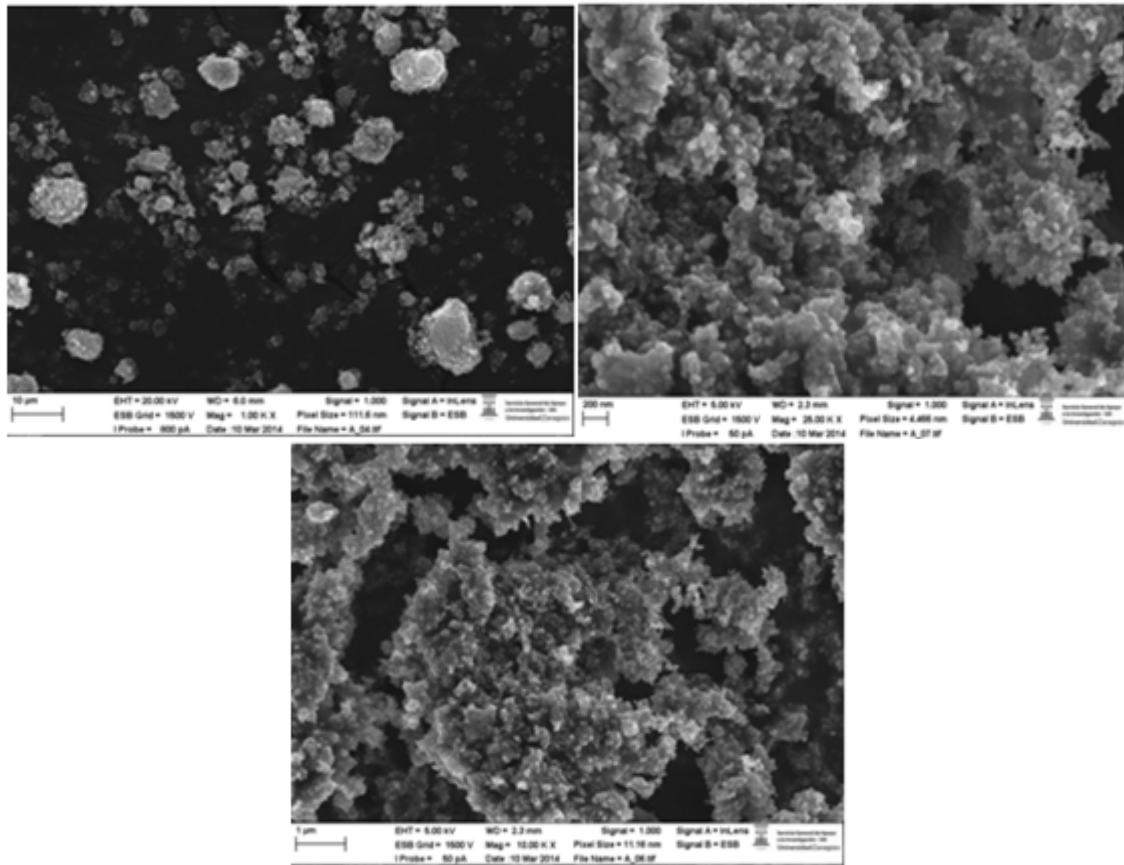


Figura II.III: Imágenes de Microscopía Electrónica de los dos tipos de  $\text{TiO}_2$  utilizados



## ANEXO III. REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

En la Tabla III.I se muestran los datos de degradación de cafeína obtenidos en los ensayos de oxidación (1 g/l de  $\text{TiO}_2$ ) realizados en las dos cámaras solares (Apartado 3.3.2) del laboratorio, ambas cámaras son idénticas en marca y modelo.

Se realizan ensayos de oxidación a diferentes tiempos de tratamiento UVA/Vis (15, 30 y 60 min) en ambas cámaras. Sin embargo, el estudio de repetibilidad y reproducibilidad se realiza analizando los datos de degradación de cafeína con 30 minutos de tratamiento solar.

Tabla III.I: Resultados degradación de cafeína en ensayos de oxidación en dos cámaras (A y B)

Tiempo (min)	Cámara A % degradación cafeína	Cámara B % degradación cafeína
15	45,8%	48,9%
	41,6%	43,0%
30	69,2%	63,3%
	77,3%	75,9%
	73,6%	87,4%
	86,8%	78,2%
	74,8%	74,7%
	55,2%	72,2%
	65,4%	69,2%
	75,8%	66,8%
60	96,2%	95,3%
	90,4%	95,7%
	95,9%	91,0%
	96,2%	-



## ANEXO IV. MODELOS CINÉTICOS DE DEGRADACIÓN

### IV.I. Modelos cinéticos

Para estudiar la degradación de la cafeína en los ensayos de oxidación, se analizan las cinéticas de degradación. En este estudio de modelización, se analizan los resultados obtenidos en las matrices de agua destilada y agua de salida de EDAR sintética (Apartados 3.2.1 y 3.2.2).

Las concentraciones medidas de cafeína se ajustan a diferentes cinéticas. Se realiza una linealización de primer orden (concentración inicial conocida) o un ajuste exponencial (sin fijar la concentración inicial). Los resultados de ajustar las concentraciones de cafeína se calculan usando las siguientes ecuaciones:

$$\ln \frac{C}{C_o} = -kt \quad [\text{Ecuación 2}]$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 0.5}{k} \quad [\text{Ecuación 3}]$$

$$C = C_o e^{-kt} \quad [\text{Ecuación 4}]$$

Las ecuaciones 2 y 3 corresponden a un ajuste lineal de primer orden con concentración inicial conocida. La ecuación 4 corresponde al ajuste exponencial.

### IV.II Ajuste de datos experimentales

#### Agua destilada

Se analiza la cinética para dosis de 0.5, 1 y 2 g/l de  $\text{TiO}_2$  y tiempos de tratamiento UVA/Vis de 15, 30, 60 y 120 minutos. Las Figuras IV.I-IV.IX muestran el ajuste de los resultados de oxidación obtenidos en agua destilada con diferentes dosis de  $\text{TiO}_2$ .

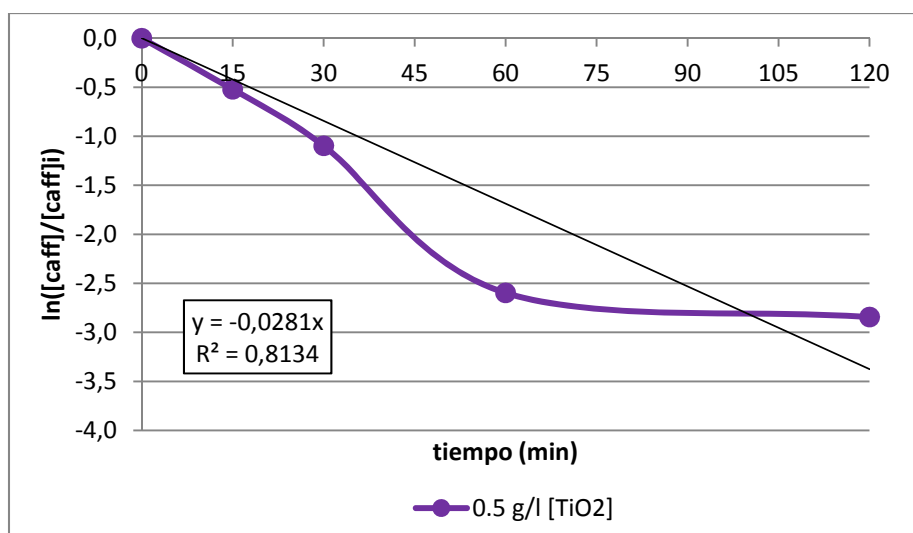


Figura IV.I: Ajuste lineal a concentración inicial conocida, en agua destilada con 0.5 g/l de  $\text{TiO}_2$

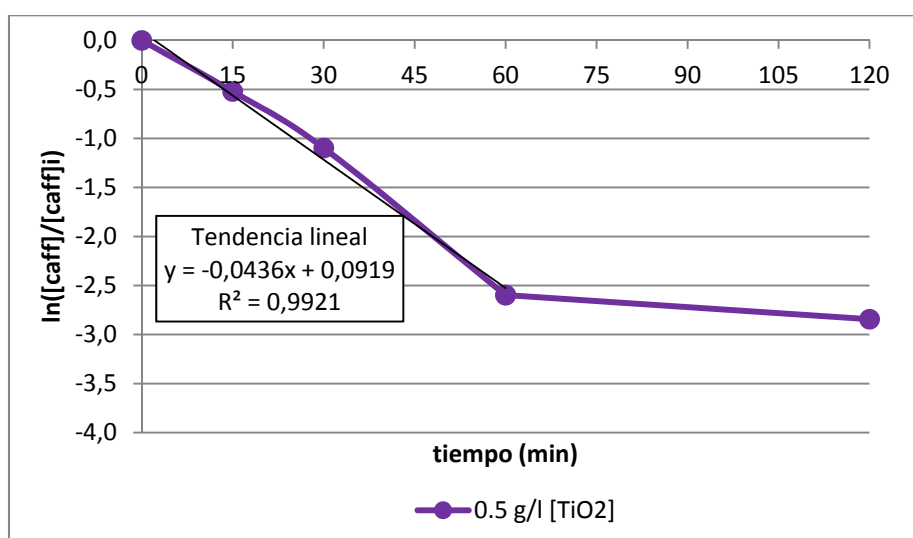


Figura IV.II: Ajuste lineal en dos etapas, a concentración inicial conocida, en agua destilada con 0.5 g/l de  $\text{TiO}_2$

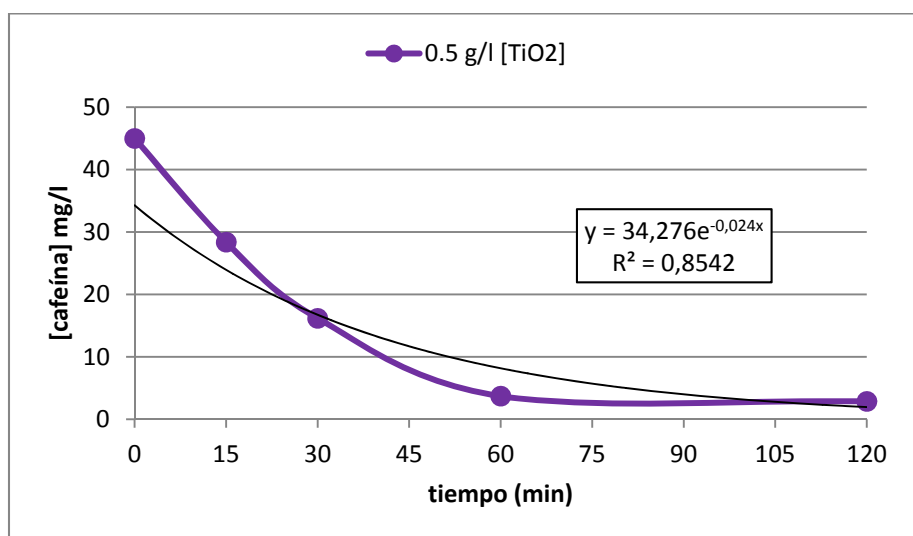


Figura IV.III: Ajuste exponencial sin fijar la concentración inicial, en agua destilada con 0.5 g/l de  $\text{TiO}_2$

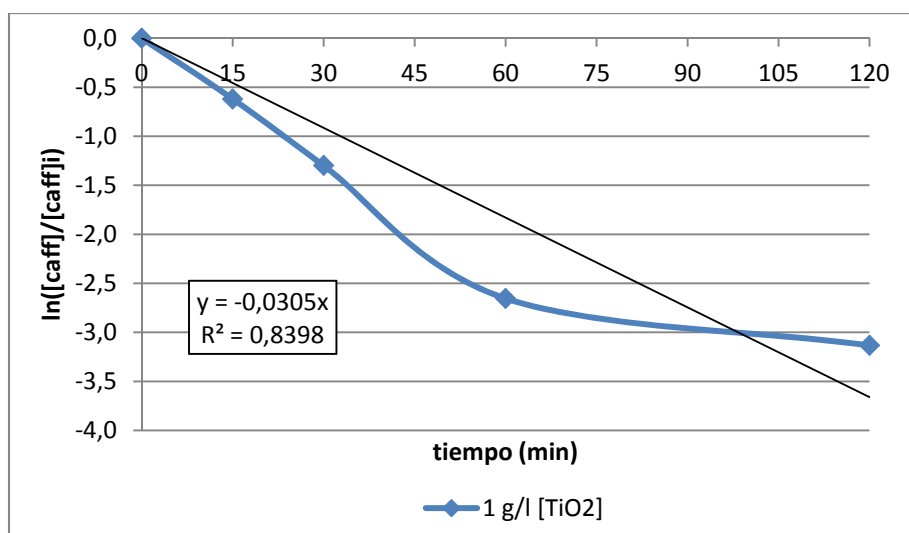


Figura IV.IV: Ajuste lineal a concentración inicial conocida, en agua destilada con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$

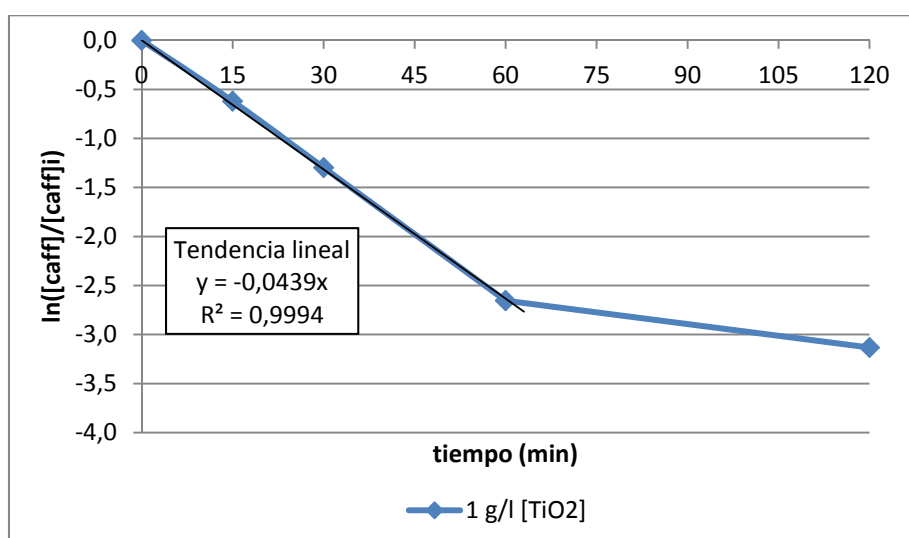


Figura IV.V: Ajuste lineal en dos etapas, a concentración inicial conocida, en agua destilada con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$

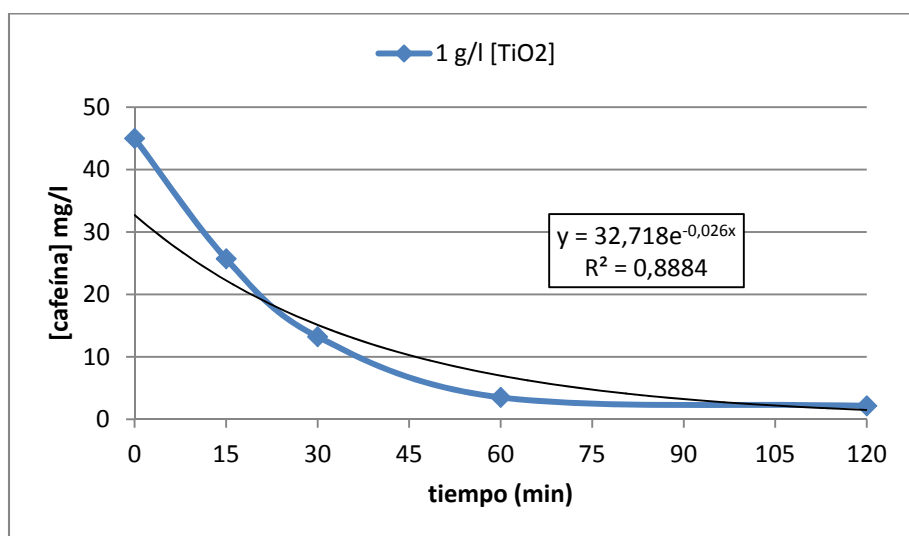


Figura IV.VI: Ajuste exponencial sin fijar la concentración inicial, en agua destilada con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$

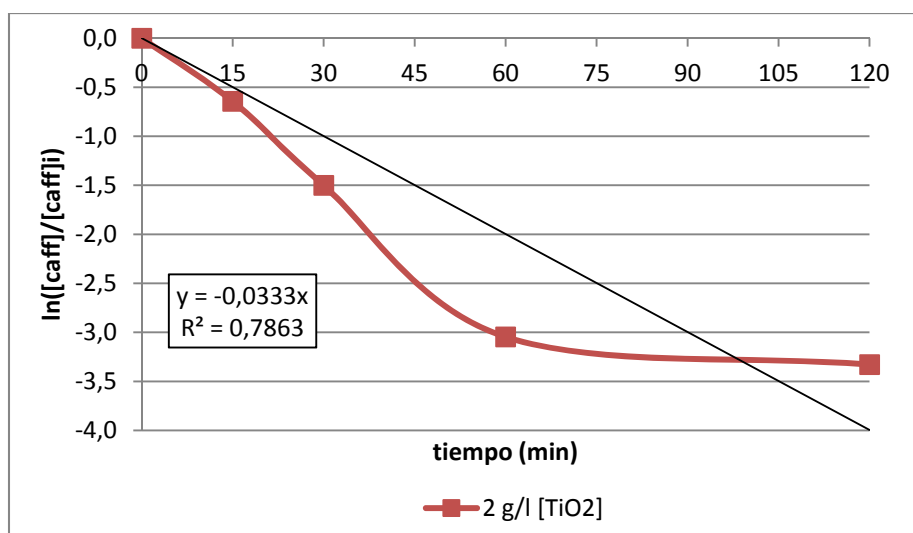


Figura IV.VII: Ajuste lineal a concentración inicial conocida, en agua destilada con 2 g/l de  $\text{TiO}_2$

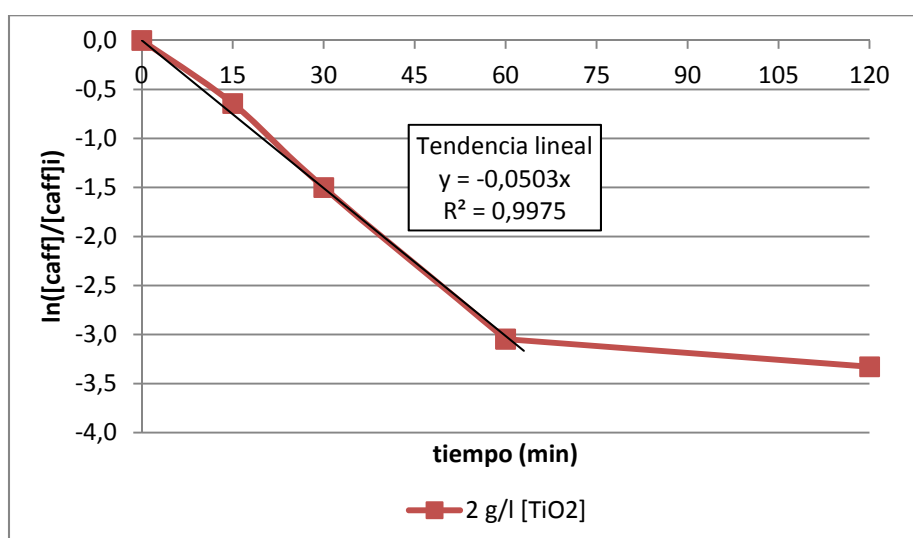


Figura IV. VIII: Ajuste lineal en dos etapas, a concentración inicial conocida, en agua destilada con 2 g/l de  $\text{TiO}_2$

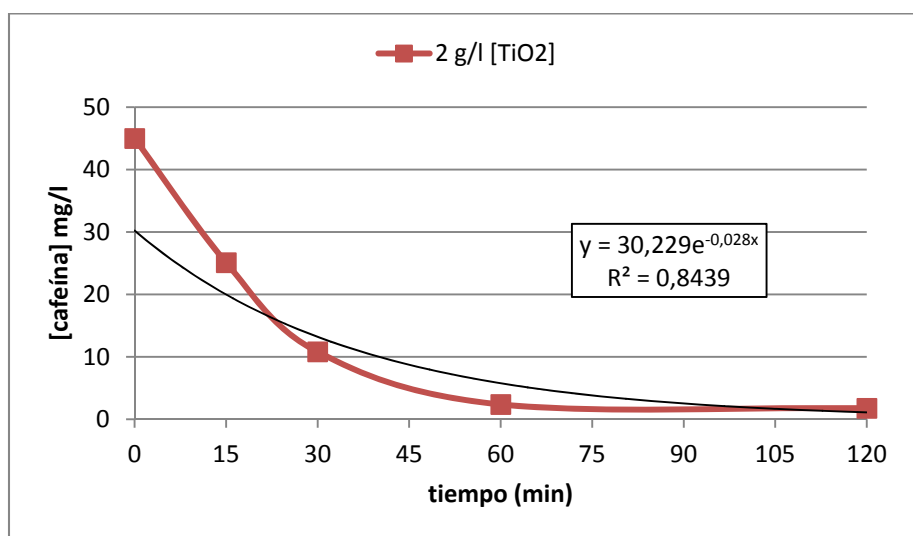


Figura IV.IX: Ajuste exponencial sin fijar la concentración inicial, en agua destilada con 2 g/l de  $\text{TiO}_2$

En la Tabla IV.I se presenta el resumen de todos los datos obtenidos del ajuste cinético en los ensayos de agua destilada.

Tabla IV.I: Parámetros cinéticos de primer orden en los ensayos de oxidación en agua destilada

Dosis de TiO <sub>2</sub>	Matriz agua destilada	Parámetros cinéticos de primer orden			
		Ecuación	Regresión R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
0.5 g/l	Ajuste lineal				
	Figura IV.I	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0281t$	0.81	0.0281	24.7
	Figura IV.II Tendencia lineal	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0436t + 0.0919$	0.99	0.0436	15.9
	Ajuste exponencial				
	Figura IV.III	$C = 34.28e^{-0.024t}$	0.85	0.024	28.9
1 g/l	Ajuste lineal				
	Figura IV.IV	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0305t$	0.84	0.0305	22.7
	Figura IV.V Tendencia lineal	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0439t$	0.99	0.0439	15.8
	Ajuste exponencial				
	Figura IV.VI	$C = 32.72e^{-0.026t}$	0.89	0.026	26.7
2 g/l	Ajuste lineal				
	Figura IV.VII	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0333t$	0.89	0.0333	20.8
	Figura IV.VIII Tendencia lineal	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0503t$	0.99	0.0503	13.8
	Ajuste exponencial				
	Figura IV.IX	$C = 30.23e^{-0.028t}$	0.84	0.028	24.8

#### Agua de salida de EDAR sintética

Se analiza la cinética para dosis de 0.5, 1, 2 y 4 g/l de TiO<sub>2</sub> y tiempos de tratamiento UVA/Vis de 60, 120, 180 y 240 minutos. Las Figuras IV.X-IV.XIX muestran el ajuste de los resultados de oxidación obtenidos en agua de salida de EDAR sintética con diferentes dosis de TiO<sub>2</sub>.

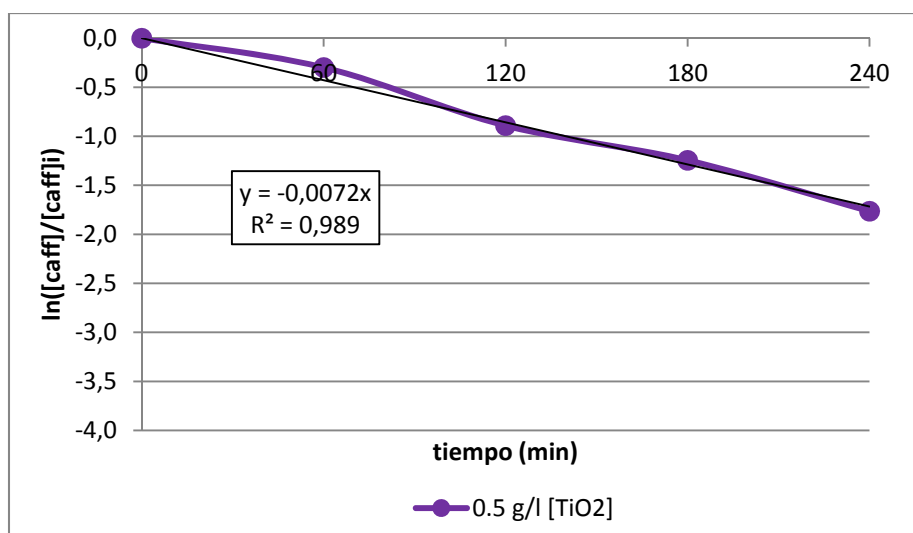


Figura IV.X: Ajuste lineal a concentración inicial conocida, en agua de salida EDAR sintética con 0.5 g/l de  $\text{TiO}_2$

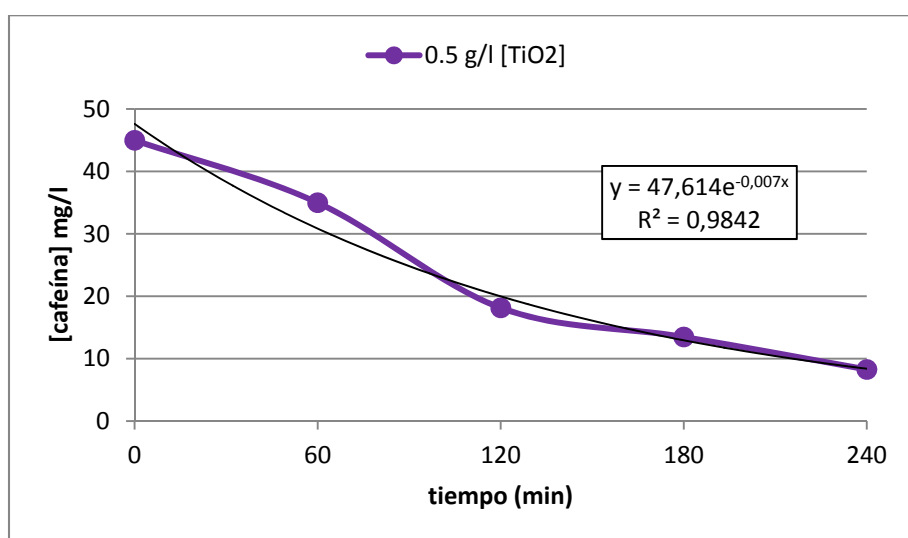


Figura IV.XI: Ajuste exponencial sin fijar la concentración inicial, en agua de salida EDAR sintética con 0.5 g/l de  $\text{TiO}_2$

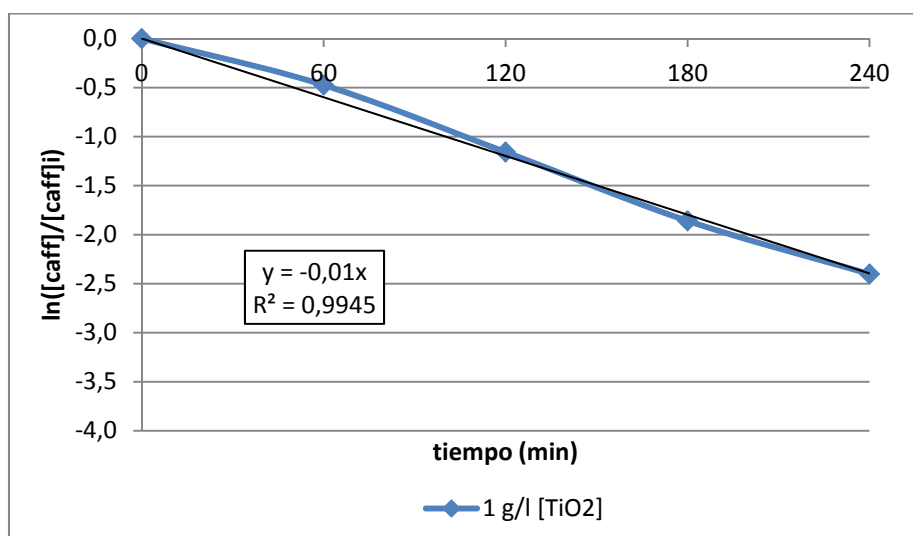


Figura IV.XII: Ajuste lineal a concentración inicial conocida, en agua de salida EDAR sintética con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$



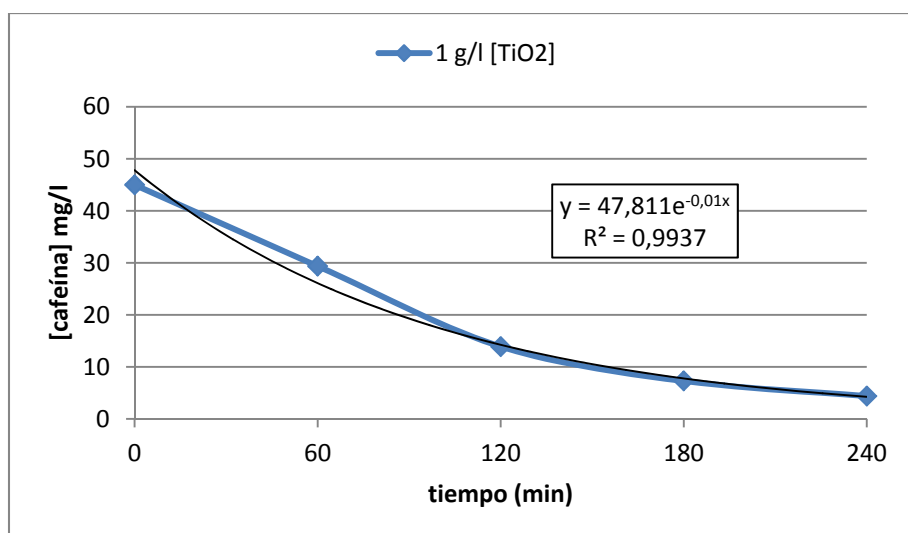


Figura IV.XIII: Ajuste exponencial sin fijar la concentración inicial, en agua de salida EDAR sintética con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$

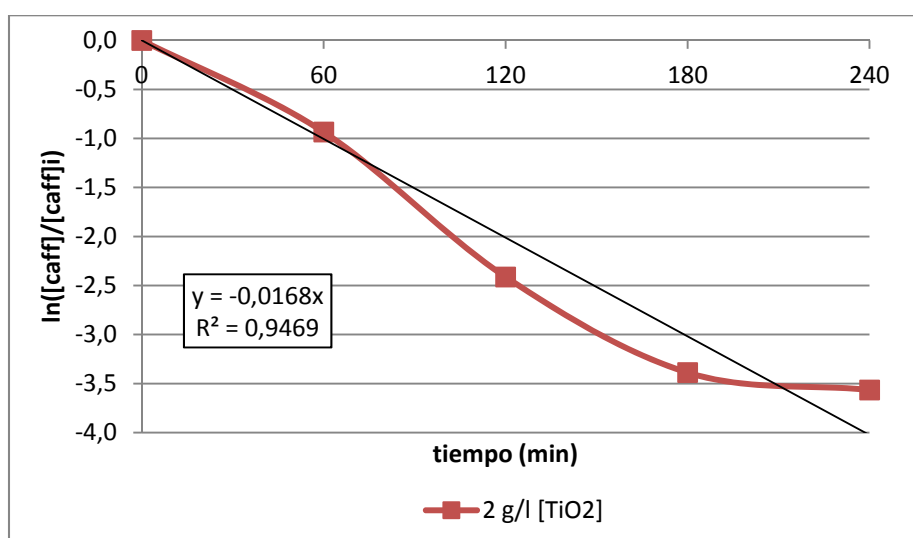


Figura IV.XIV: Ajuste lineal a concentración inicial conocida, en agua de salida EDAR sintética con 2 g/l de  $\text{TiO}_2$

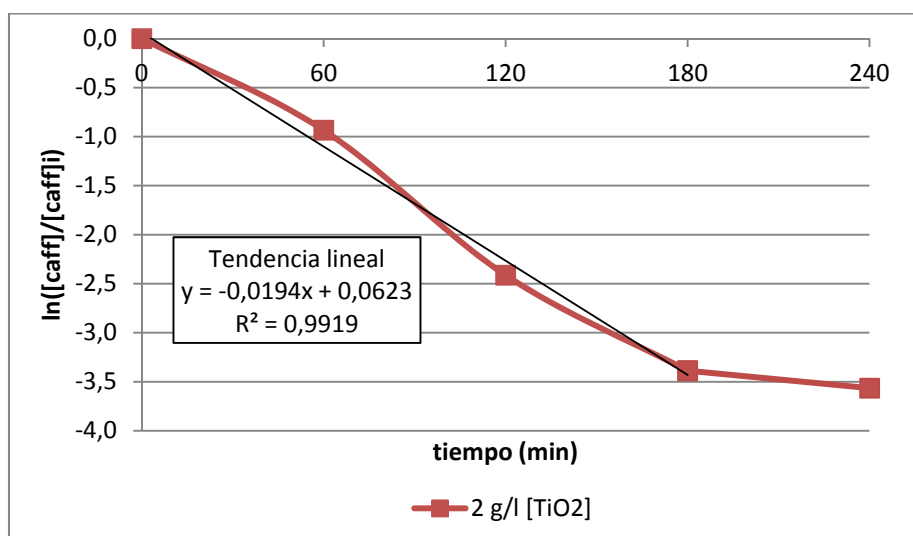


Figura IV.XV: Ajuste lineal en 2 etapas, a concentración inicial conocida, en agua de salida EDAR sintética con 2 g/l de  $\text{TiO}_2$

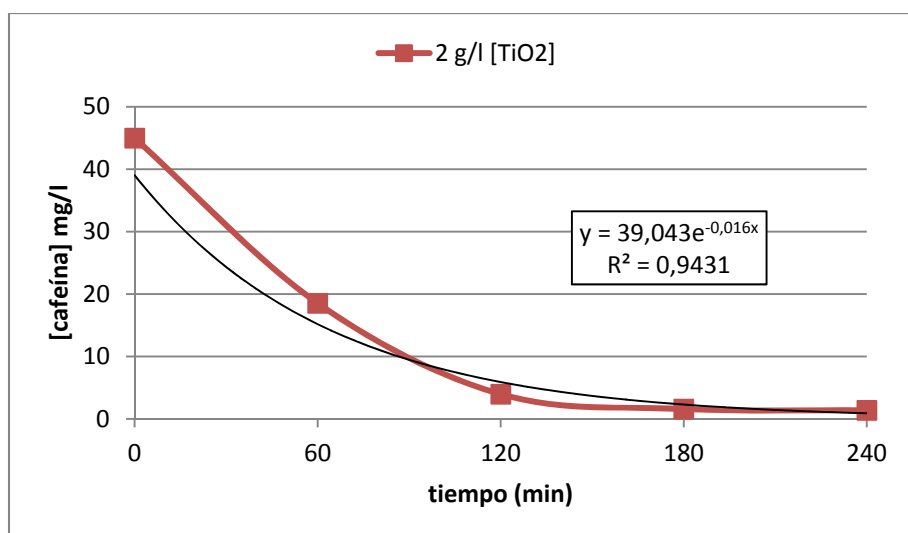


Figura IV.XVI: Ajuste exponencial sin fijar la concentración inicial, en agua de salida EDAR sintética con 2 g/l de TiO<sub>2</sub>

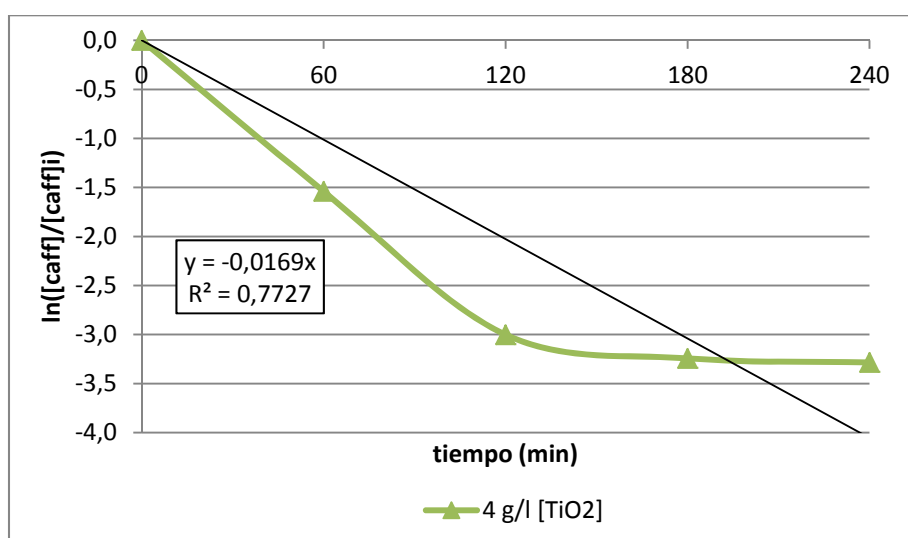


Figura IV.XVII: Ajuste lineal a concentración inicial conocida, en agua de salida EDAR sintética con 4 g/l de TiO<sub>2</sub>

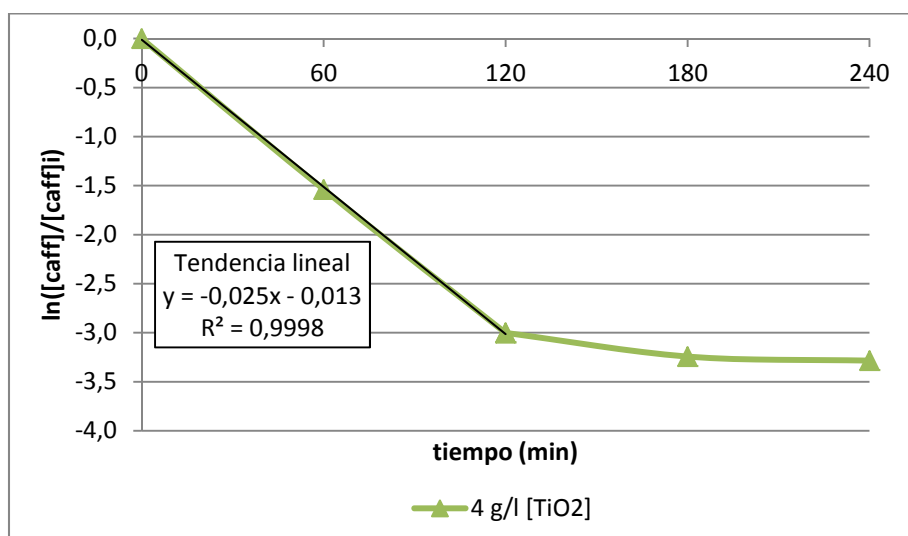


Figura IV.XVIII: Ajuste lineal en 2 etapas, a concentración inicial conocida, en agua de salida EDAR sintética con 4 g/l de TiO<sub>2</sub>

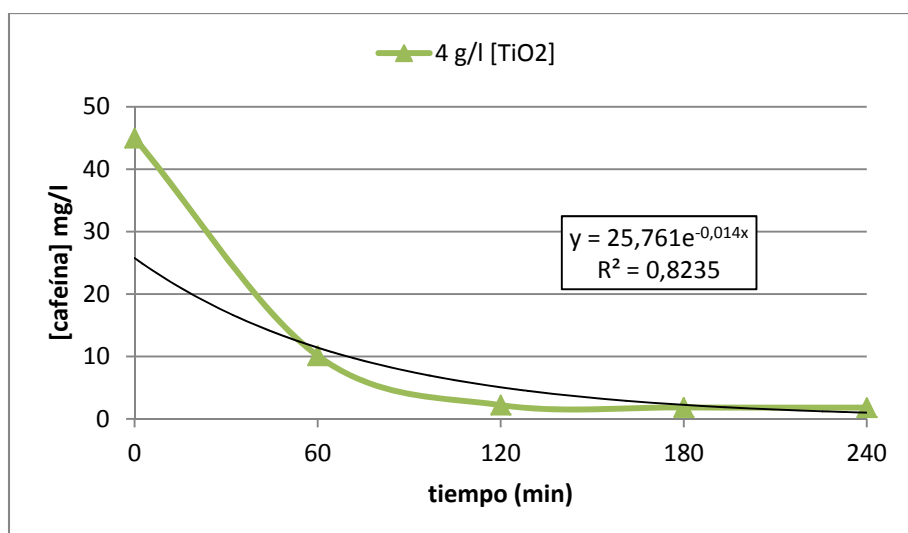


Figura IV.XIX: Ajuste exponencial sin fijar la concentración inicial, en agua de salida EDAR sintética con  $4 \text{ g/l}$  de  $\text{TiO}_2$

En la Tabla IV.II se presenta el resumen de todos los datos obtenidos del ajuste cinético en los ensayos de agua de salida EDAR sintética.

Tabla IV.II: Parámetros cinéticos de primer orden en los ensayos de oxidación en agua de salida EDAR sintética

Dosis de TiO <sub>2</sub>	Matriz agua de salida EDAR sintética	Parámetros cinéticos de primer orden			
		Ecuación	Regresión R <sup>2</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)
0.5 g/l	Ajuste lineal <i>Figura IV.X</i>	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0072t$	0.99	0.0072	96.3
	Ajuste exponencial <i>Figura IV.XI</i>	$C = 47.61e^{-0.007t}$	0.98	0.007	99.0
1 g/l	Ajuste lineal <i>Figura IV.XII</i>	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.01t$	0.99	0.01	69.3
	Ajuste exponencial <i>Figura IV.XIII</i>	$C = 47.81e^{-0.01t}$	0.99	0.01	69.3
2 g/l	Ajuste lineal <i>Figura IV.XIV</i>	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0168t$	0.94	0.017	40.8
	<i>Figura IV.XV</i> Tendencia lineal	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0194t + 0.0623$	0.99	0.0194	35.8
	Ajuste exponencial <i>Figura IV.XVI</i>	$C = 39.043e^{-0.016t}$	0.94	0.016	43.3
4 g/l	Ajuste lineal <i>Figura IV.XVII</i>	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.0169t$	0.77	0.017	40.8
	<i>Figura XVIII</i> Tendencia lineal	$\ln \frac{C}{C_0} = -0.025t - 0.013$	0.99	0.025	27.3
	Ajuste exponencial <i>Figura IV.XIX</i>	$C = 24.761e^{-0.014t}$	0.82	0.014	49.5

### Bibliografía

- ❖ Escuadra, S. (2009). Estudio de la cinética de degradación de bacterias, plastificantes y productos de higiene personal presentes en fangos de depuradora durante un proceso de compostaje aerobio.

## ANEXO V. RESULTADOS

### V.I. Ensayos de oxidación

Las Tablas V.I, V.II y V.III muestran los resultados medios obtenidos en los ensayos de oxidación con matrices de agua destilada, agua de salida EDAR sintética y agua de salida de EDAR real (Apartados 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3, respectivamente). Se muestran los valores obtenidos en la cuantificación de cafeína, de TOC y el pH medido antes y después del tratamiento fotocatalítico, a distintas dosis de  $\text{TiO}_2$  (0.5, 1, 2 y 4 g/l de  $\text{TiO}_2$ ) y tiempos de tratamiento (15, 30, 60, 120, 180 y 240 min).

Tabla V.I: Resultados de los ensayos de oxidación en agua destilada

Dosis de $\text{TiO}_2$	Tiempo (min)	Absorbancia (nm)	[cafeína] (mg/l)	% degradación cafeína	TOC	% degradación TOC	pH antes tratamiento	pH después tratamiento
0.5 g/l	15	1,49	28,39	41	22,19	10	5,0	6,2
	30	0,90	16,18	67	22,30	10	5,0	6,5
	60	0,30	3,70	93	21,32	18	5,0	6,8
	120	0,26	2,85	94	18,50	28	5,0	6,4
1 g/l	15	1,36	25,72	45	22,05	9	4,5	6,2
	30	0,76	13,23	74	21,69	16	4,6	6,5
	60	0,29	3,49	94	21,93	22	4,5	6,8
	120	0,22	2,14	96	18,62	28	4,5	6,9
2 g/l	15	1,33	25,10	47	21,29	14	4,2	6,1
	30	0,64	10,80	8	20,70	17	4,2	6,6
	60	0,23	2,36	95	20,64	20	4,1	6,8
	120	0,20	1,76	96	17,47	32	4,2	7,0

Tabla V.II: Resultados de los ensayos de oxidación en agua de salida EDAR sintética

Dosis de TiO <sub>2</sub>	Tiempo (min)	Absorbancia (nm)	[cafeína] (mg/l)	% degradación cafeína	TOC	% degradación TOC	pH antes tratamiento	pH después tratamiento
0.5 g/l	60	1,96	34,99	26	50,76	3	7,8	8,3
	120	1,12	18,14	59	51,09	3	7,9	8,4
	180	0,89	13,48	71	52,58	0	7,8	8,5
	240	0,63	8,27	83	54,54	0	7,9	8,5
1 g/l	60	1,68	29,37	38	49,52	5	7,7	8,2
	120	0,91	13,40	69	52,12	0	7,8	8,4
	180	0,58	7,30	85	51,16	1	7,7	8,4
	240	0,43	4,37	91	54,47	0	7,8	8,4
2 g/l	60	1,14	18,53	61	47,50	9	7,5	8,0
	120	0,41	3,96	91	48,97	7	7,6	8,4
	180	0,29	1,58	97	46,85	10	7,6	8,4
	240	0,29	1,37	97	49,78	7	7,6	8,4
4 g/l	60	0,32	10,12	77	40,96	7	7,1	7,8
	120	0,32	2,20	95	38,17	14	7,1	8,1
	180	0,31	1,83	96	36,41	18	7,1	8,2
	240	0,30	1,81	96	34,61	22	7,1	8,3

Tabla V.III: Resultados de los ensayos de oxidación en agua de salida EDAR real

Dosis de TiO <sub>2</sub>	Tiempo (min)	Absorbancia (nm)	[cafeína] (mg/l)	% degradación cafeína	TOC (mg/l)	% degradación TOC	pH antes tratamiento	pH después tratamiento
0.5 g/l	120	0,51	5,95	86	26,14	14	7,5	7,8
1 g/l	120	0,49	5,49	88	23,38	18	7,3	7,6
2 g/l	120	0,35	2,64	93	-	-	7,6	8,2

## V.II. Ensayos de clarificación

### V.II.a) Ensayos de decantación

#### Agua destilada

La Tabla V.IV muestra la evolución de la turbidez y su reducción (%) en los ensayos de decantación (Apartado 3.5.1) en agua destilada con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  sin modificar el pH de la muestra (pH 5), después de irradiar durante 60 minutos.

Tabla V.IV: Resultados del ensayo de decantación con agua destilada a pH natural (pH 5) con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$

Tiempo (min)	Turbidez (NTU)	% reducción 1 g/l
0	4695	0,0
5	4590	2,2
10	4473	4,7
20	4258	9,3
30	4368	7,0
60	4113	12,4
120	3770	19,7
300	3285	30,0
1260	2320	50,6

La Tabla V.V muestra la evolución de la turbidez y su reducción (%) en los ensayos de decantación en agua destilada con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  ajustando el pH de la muestra (pH 7), después de irradiar durante 60 minutos.

Tabla V.V: Resultados del ensayo de decantación con agua destilada a pH ajustado (pH 7)

Tiempo (min)	Turbidez (NTU)			% Reducción turbidez		
	0.5 g/l $[\text{TiO}_2]$	1 g/l $[\text{TiO}_2]$	2 g/l $[\text{TiO}_2]$	0.5 g/l $[\text{TiO}_2]$	1 g/l $[\text{TiO}_2]$	2 g/l $[\text{TiO}_2]$
0	1898	4108	6850	0	0	0
5	551	337	166	71,0	91,8	97,6
10	365	224	122	80,8	94,6	98,2
15	318	204	114	83,3	95	98,3
20	282	186	111	85,2	95,5	98,4
30	243	170	100	87,2	95,9	98,5
60	186	131	87	90,2	96,8	98,7
120	137	96	73	92,8	97,7	98,9
180	105	69	60	94,5	98,3	99,1
> 1200	9	6	8	99,5	99,8	99,9

### Agua de salida de EDAR sintética

La Tabla V.VI muestra la evolución de la turbidez y su reducción (%) en los ensayos de decantación en agua de salida de EDAR sintética con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  sin modificar el pH de la muestra, después de irradiar durante 60 minutos.

Los pH medidos en el ensayo son:

- pH antes tratamiento UVA/Vis: 7.4
- pH después tratamiento UVA/Vis: 7.6
- pH final: 8.0

Tabla V.VI: Resultados del ensayo de decantación con agua de salida de EDAR sintética

Tiempo (min)	Turbidez (NTU)			% Reducción turbidez		
	0.5 g/l $[\text{TiO}_2]$	1 g/l $[\text{TiO}_2]$	2 g/l $[\text{TiO}_2]$	0.5 g/l $[\text{TiO}_2]$	1 g/l $[\text{TiO}_2]$	2 g/l $[\text{TiO}_2]$
0	1420	2980	5555	0	0	0
5	825	613	578	41,9	79,4	89,6
10	479	367	313	66,3	87,7	94,4
15	394	318	240	72,3	89,3	95,7
20	333	275	219	76,5	90,8	96,1
30	270	230	193	81,0	92,3	96,5
60	189	171	142	86,7	94,3	97,5
120	130	113	91	90,9	96,2	98,4
180	97	82	71	93,2	97,3	98,7
> 1200	6	9	9	99,6	99,7	99,8

### V.II.b) Ensayos de coagulación-floculación-decantación

La Tabla V.VII muestra la evolución de la turbidez en los ensayos de coagulación-floculación-decantación (C-F-D) (Apartado 3.5.2) en agua destilada, agua de salida EDAR sintética y agua de EDAR real (Apartados 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3, respectivamente) con 1 g/l de  $\text{TiO}_2$  después del tratamiento de irradiación con luz UVA-visible durante 60 minutos.

Se realizan tres tipos de tratamiento en el Jar-Test:

- Agitación 1, AG1: agitación enérgica a 200 r.p.m. durante 4 minutos seguida de una agitación lenta a 40 r.p.m. durante 15 minutos.
- Agitación 2, AG2: agitación enérgica a 200 r.p.m. durante 2 minutos seguida de una agitación lenta a 40 r.p.m. durante 7 minutos.
- Agitación 3, AG3: agitación lenta a 40 r.p.m. durante 15 minutos.



En las matrices de agua destilada y agua EDAR real se aplica sólo el primer tratamiento de agitación (AG 1) mientras que en la matriz de agua de salida de EDAR sintética se realizan los tres tipos de agitación en el Jar-Test (AG 1, 2 y 3).

*Tabla V.VII: Evolución de la turbidez en los ensayos C-F-D en agua destilada, agua de EDAR sintética y agua de EDAR real con diferentes tipos de agitación (AG 1, 2 y 3)*

Tiempo (min)	Agua destilada Turbidez (NTU)	Agua EDAR sintética Turbidez (NTU)			Agua EDAR real Turbidez (NTU)
	AG 1	AG1	AG2	AG3	AG1
0	3765	2913	2548	2575	2840
5	143	161	221	280	236
10	100	148	133	167	139
15	73	104	93	121	102
20	58	78	70	102	75
30	38	50	47	66	50
60	19	24	22	32	24
120	8	13	12	11	11
180	4	8	7	7	8

La Tabla V.VIII muestra la evolución de la reducción de la turbidez (%) en los ensayos de coagulación-floculación-decantación (C-F-D) en agua destilada, agua de salida EDAR sintética y agua de EDAR real (Apartados 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3, respectivamente) con 1 g/l de TiO<sub>2</sub> después del tratamiento de irradiación con luz UVA-visible durante 60 minutos.

*Tabla V.VIII: Evolución de la reducción de turbidez en los ensayos C-F-D en agua destilada, agua de EDAR sintética y agua de EDAR real con diferentes tipos de agitación (AG 1, 2 y 3)*

Tiempo (min)	Agua destilada %Reducción Turbidez	Agua EDAR sintética %Reducción Turbidez			Agua EDAR real %Reducción Turbidez
	AG 1	AG1	AG2	AG3	AG1
0	0	0	0	0	0
5	96,2	94,5	91,3	89,1	91,7
10	97,3	94,9	94,8	93,5	95,1
15	98,1	96,4	96,4	95,3	96,4
20	98,5	97,3	97,3	96,0	97,4
30	99,0	98,3	98,2	97,4	98,2
60	99,5	99,2	99,1	98,2	99,2
120	99,8	99,6	99,5	98,8	99,6
180	99,9	99,7	99,7	99,6	99,7

### V.III. Ensayos de reutilización

La Tabla V.IX muestra los resultados obtenidos en los ensayos de oxidación con un tiempo de tratamiento de 120 minutos reutilizando 2 g/l de  $\text{TiO}_2$  en discontinuo en la matriz de agua de salida de EDAR sintética (ensayo de reutilización, Apartado 3.6).

*Tabla V.IX: Resultados de los ensayos de reutilización en agua de EDAR sintética con 2 g/l de  $\text{TiO}_2$  y 120 min de tratamiento*

Número de usos	% degradación cafeína	pH antes tratamiento	pH después tratamiento	Turbidez antes tratamiento (NTU)	Turbidez después tratamiento (NTU)	Conductividad antes tratamiento ( $\mu\text{S/cm}$ )	Conductividad después tratamiento ( $\mu\text{S/cm}$ )
<b>1<sup>er</sup> Uso</b>	75,8	7,4	7,9	4624	6531	-	-
<b>2º Uso</b>	69,4	7,9	8,1	6363	6914	-	-
<b>3<sup>er</sup> Uso</b>	63,8	7,9	8	6791	7092	-	-
<b>4º Uso</b>	65,8	7,9	8,1	6969	7022	-	-
<b>5º Uso</b>	64,7	8	8,1	6897	7250	-	-
<b>6º Uso</b>	61,2	8	8	7171	7307	819	1072
<b>7º Uso</b>	61,2	7,8	8,1	7072	7802	819	1062
<b>8º Uso</b>	53,4	7,9	8,0	6793	7053	792	1028
<b>9º Uso</b>	52,7	7,9	8,1	7120	7113	704	917
<b>10º Uso</b>	58,1	7,8	8,1	7130	7133	728	992