

## Anexos

### Anexo I. Metodología e instrumentación

#### **I.I Alcalinidad**

Entendemos alcalinidad como la capacidad del agua para neutralizar ácidos o aceptar protones, lo que representa la suma de las bases que pueden encontrarse en una muestra de agua. Dado que la alcalinidad de las aguas superficiales está determinada generalmente por el contenido de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) e hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), ésta se toma como un indicador de dichas especies iónicas, y se expresa en forma de mg CaCO<sub>3</sub>/l. El método para determinar la alcalinidad se basa en la metodología presentada en la norma UNE-EN ISO 9963-1:1996, consistente en una valoración de la muestra de agua mediante una solución estándar de ácido clorhídrico 0,1 N hasta dos puntos finales de pH (8,3 y 4,5). Para ello, se toman 100 ml de muestra, se añaden 2 gotas de solución indicadora de fenolftaleína, se valora con HCl hasta que el tono rosa vira a incoloro y se anota el volumen gastado como  $V_1$ . A continuación se añaden dos gotas de solución indicadora mixta verde de bromocresol-rojo de metilo a la solución, se continúa valorando la muestra hasta que el tono verde vire a gris, anotando este volumen consumido como  $V_2$ .

El valor de la alcalinidad total se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\text{alcalinidad total (mg CaCO}_3/\text{l}) = \frac{V_2 * 5000}{V_{\text{muestra}}}$$

#### **I.II Carbono orgánico total**

El Carbono Orgánico Total (TOC) es un método de medida del contenido en carbono de las sustancias orgánicas disueltas y en suspensión del agua, por tanto, es un indicador de la materia orgánica presente en el agua residual, y aunque no esté incluido en la ley de reutilización, muestra el grado de efectividad de los tratamientos. Para determinarlo se utilizó un analizador de TOC marca Shimadzu, modelo TOC-VCSH (figura 35). Este equipo diferencia la medida de carbono inorgánico total (con rango de detección entre 0-30.000 mg/l) y la medida del carbono total (con rango de detección entre 0.25.000 mg/l), ambas con un error de entre 5-10%, y cuya diferencia es por tanto la medida de Carbono Orgánico Total.

## Anexo I. Metodología e instrumentación

La determinación de este parámetro se basa en el método estándar 5310-B (Eaton et al., 2005), consistente en una oxidación catalítica a 680°C, que genera vapor de agua (se elimina mediante una condensación posterior) y CO<sub>2</sub>. Este CO<sub>2</sub> proviene tanto del carbón orgánico como del inorgánico, y se mide mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), obteniendo el Carbono Total (TC). El Carbono Inorgánico (IC) que abarca básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido fosfórico. Finalmente, el TOC se establece por diferencia de los anteriores (COT=CT-Cl).

Para realizar las medidas es necesario filtrar previamente las muestras (empleando filtros de 0,45 µm) para no obstruir la aguja de inyección. Las muestras filtradas se introducen al equipo en viales de vidrio de 50 ml, y es necesario que el equipo se encuentre calibrado para realizar las medidas.

La calibración del equipo se realizó preparando dos disoluciones estándar de 1000 mg/l, una para TC (de ftalato de potasio, Panreac) y otra para IC (hidrogenocarbonato de sodio y carbonato de sodio, Panreac). A partir de éstas, y mediante dilución, se elaboraron las rectas de calibrado para TC e IC, introduciendo las diluciones en el equipo, y repitiendo los puntos necesarios hasta obtener un índice de regresión fiable (en torno a 0,999). En el caso de TC, los puntos de la recta de calibración fueron de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/l. En el caso de IC, se realizaron dos rectas de calibración, siendo las concentraciones de los distintos puntos de la primera de 2,4,6,8 y 10 mg/l, y de la segunda de 10, 20, 30, 40 y 50 mg/l.



Figura 35. Analizador de Carbono Orgánico Total. Fuente: elaboración propia.

### **I.III Concentración de cafeína**

En los distintos experimentos realizados en el presente proyecto se ha empleado la técnica de espectroscopía de absorción para determinar la concentración de cafeína. Para ello se realizó una recta de calibrado a partir de patrones con concentración conocida de cafeína (1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 mg/l), y empleando un espectrofotómetro marca *Helios UV-VIS ThermoSpectronic* (figura 36), empleando la

## Anexo I. Metodología e instrumentación

longitud de onda de máxima absorción del compuesto, que fue determinada a su vez tras el barrido completo en el espectrofotómetro (190 nm - 1100 nm) de una disolución de cafeína de 50 mg/l. Dicha longitud de onda de máxima absorción es de 272 nm, de acuerdo con autores como Marques et al. (2013) y (Dalmázio et al., 2005).



**Figura 36. Espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectronic. Fuente: elaboración propia.**

Para obtener la recta de calibración se determinó la absorbancia de 10 disoluciones patrón de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 mg/l, obteniendo los siguientes resultados:

**Tabla 17. Absorbancias de las disoluciones patrón de cafeína. Fuente: elaboración propia.**

Concentración (mg/l)	Absorbancia (272 nm)
50	2,463
45	2,266
40	2,027
30	1,562
20	1,041
10	0,555
5	0,224
1	0,095

Si se enfrenta la concentración de estas disoluciones patrón de cafeína (eje X) frente a sus respectivas absorbancias (eje Y), se obtiene la siguiente recta de calibrado:

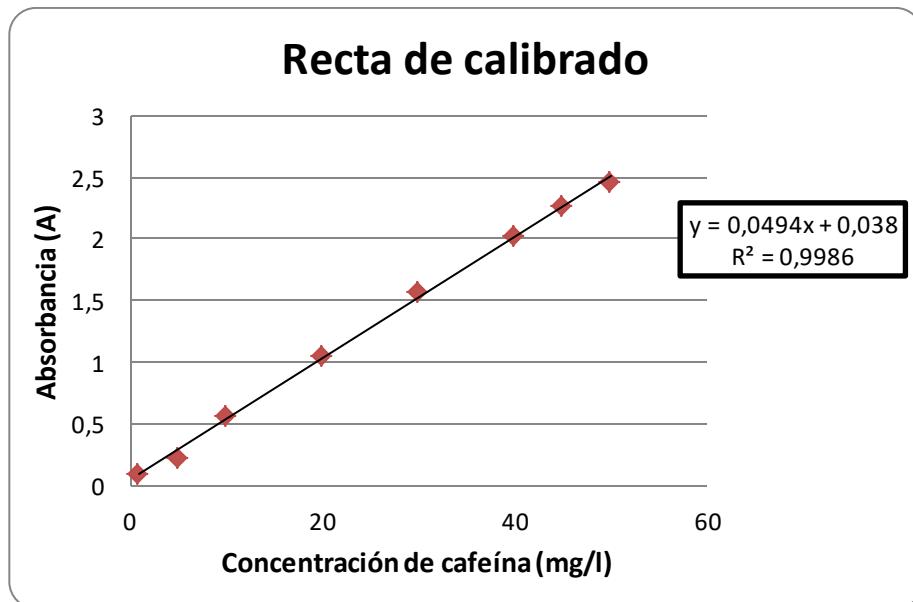


Figura 37. Recta de calibrado a partir de disoluciones patrón de cafeína. Fuente: elaboración propia.

#### I.IV Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica indica la concentración total de iones en el agua expresando numéricamente la capacidad de un agua para transportar la corriente eléctrica. Este parámetro se determinó utilizando un conductímetro marca CRISON, modelo Basic 30 (figura 38), con rango de detección entre 0,01-19999  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y margen de error de  $\pm 0,02 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). La conductividad eléctrica se determinó en base a la norma UNE-EN ISO 27888:1994, y las medidas se realizaban introduciendo la célula del equipo (provista de dos electrodos) en las muestras y esperando a que el valor (medido en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) se estabilice. Además, antes de realizar las medidas se calibró el equipo utilizando una disolución tampón de 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .



Figura 38. Conductímetro CRISON Basic 30. Fuente: elaboración propia.

#### **I.V Demanda química de oxígeno**

La demanda química de oxígeno se define como la cantidad de oxígeno, en mg/l, que es necesario para oxidar toda la materia orgánica y oxidable presente en un agua residual. Este parámetro se determinó mediante el método 5220-D (Eaton et al., 2005), en un fotómetro multiparamétrico marca *Hanna Instruments*, modelo *HI 83099* (figura 40), con rango de detección entre 0-1500 mg O<sub>2</sub>/l y margen de error de  $\pm 1$  mg/l). El método se basa en la reducción del ion CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (naranja) a ion Cr<sup>3+</sup> (verde), por parte de los compuestos orgánicos oxidables y la determinación de la cantidad de dicho ion formado, utilizando para ello una lámpara de tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha a 420 nm.



**Figura 39. Fotómetro y digestor Hanna Instruments HI 83099. Fuente: elaboración propia.**

El procedimiento consiste en añadir un volumen de muestra de 2 ml (realizando la dilución que sea necesaria en cada caso para que el resultado esperado quede dentro del rango de detección) en un vial que contiene ion dicromato, y se introduce en un reactor a 150°C durante 2 horas. Tras estas dos horas, se deja reposar el vial durante 20 minutos hasta que alcanza una temperatura de unos 120°C y cuando alcanza esta temperatura se volteá y coloca en una rejilla de enfriamiento hasta alcanzar al temperatura ambiente. El método requiere de una corrección de blanco, por lo que se realiza este mismo procedimiento con otro vial al que se le añade 2 ml de agua desionizada. Finalmente, sin agitar, se introduce en el fotómetro el vial del blanco, y a continuación ya puede obtenerse la medida de la muestra.

#### **I.VI Dureza**

Se denomina dureza a la concentración de compuestos minerales que hay en una determinada cantidad de agua, en particular sales de magnesio y calcio y generalmente se expresa como mg CaCO<sub>3</sub>/l. Este parámetro se determinó mediante el

## Anexo I. Metodología e instrumentación

método SM 2340 C (Eaton et al., 2005), basado en la formación de quelatos entre la sal EDTA y los cationes de calcio y magnesio presentes en el agua residual. Esta formación se cuantifica mediante valoración de una muestra de agua de 50 ml (con pH de 10) con solución EDTA 0,02 N y empleando como indicador negro de eriocromo T. La valoración comienza en tono rojo vino al añadir el indicador, y finaliza cuando la solución adquiere un color azul. La dureza se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{dureza} \left( \text{mg} \frac{\text{CaCO}_3}{\text{l}} \right) = \frac{\text{ml EDTA} * \text{N EDTA} * 1000}{\text{ml muestra}}$$

### **I.VII Análisis iónico**

La concentración de cloruros, fluoruros, nitratos, nitritos y sulfatos se realizó empleando un cromatógrafo iónico de marca *Dionex ICS 1000* (figura 40) y siguiendo la norma de referencia UNE-EN ISO 10304:1995.

Cada parámetro tiene su propia recta de calibrado registrada en un ordenador, que instalado el Software Chromeleon®.



**Figura 40. Cromatógrafo iónico Dionex ICS 1000. Fuente: elaboración propia.**

### **I.VIII Fosfatos**

La concentración de fosfatos se determinó mediante un fotómetro multiparamétrico, marca *Hanna*, modelo *HI 83099*, siguiendo una adaptación del método estándar 4500-PC (Eaton et al., 2005), con un rango de detección entre 0 y 30 mg/L y error de  $\pm 0,1$  mg/L.

Este método consiste en llenar una cubeta con 10 ml de muestra e introducirla en el fotómetro para determinar el cero. Después, se añaden 0,5 ml de molibdato, 0,5 ml de reactivo aminoácido *HI 93717B* y se agita la solución. A continuación se deja en

## Anexo I. Metodología e instrumentación

reposo 5 minutos para que se complete la reacción y finalmente se introduce la cubeta en el fotómetro para determinar la concentración de fosfatos.

### **IIX Fósforo total**

La concentración de fósforo se determinó mediante un fotómetro multiparamétrico, marca *Hanna*, modelo *HI 83099*, siguiendo una adaptación del método estándar 4500-P (Eaton et al., 2005), con un rango de detección entre 0 y 15 mg/L y error de  $\pm 0,3$  mg/L.

Este método consiste en introducir una cubeta con 10 ml de muestra en el fotómetro para determinar en primer lugar el cero, y a continuación se le añaden 10 gotas de molibdato y el contenido de un sobre “*Phosphorus Reagent B*”. Tras agitar la cubeta hasta la completa disolución de los reactivos, se deja en reposo durante 5 minutos para que complete la reacción, y finalmente se introduce en el fotómetro para conocer la concentración de fósforo total.

### **IX Peróxido de hidrógeno en exceso**

Durante los experimentos con radiación UV y peróxido de hidrógeno se determinó la cantidad de peróxido que no reaccionaba. Para ello se emplearon tiras medidoras colorimétricas (*Merk, Peroxide test*), que determinan semicuantitativamente por comparación visual de la zona de reacción de la tira de ensayo con las zonas de una escala colorimétrica, la concentración de peróxido de hidrógeno. Se emplearon tiras medidoras con intervalo de medidas entre 100-1000 mg/l de peróxido y entre 0-100 mg/l de peróxido, como muestra la figura 41:



**Figura 41.** Tiras medidoras colorimétricas para la determinación de peróxido de hidrógeno en exceso. *Fuente: elaboración propia.*

### **LXI pH**

Es la forma de medir la concentración de iones hidrógeno de una disolución, indicando de ésta manera la acidez o basicidad de una sustancia, y se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones H<sup>+</sup>. Su valor en aguas residuales urbanas oscila entre 6,5 y 8,5 y fuera de éste rango se producen problemas en los procesos biológicos. Para determinar el pH de las muestras se utilizó un pH-metro marca CRISON, modelo GLP 21 (figura 42), con rango 1-14 y margen de error de ±0,02, empleando el método 4500-HB del Standard Methods (Eaton et al., 2005). El método consiste en introducir la sonda en la muestra, previo calibrado del equipo, y esperar hasta que el valor se estabilice.



Figura 42. pH metro CRISON GLP 21. Fuente: elaboración propia.

### **LXII Sólidos en suspensión**

Los sólidos en suspensión de las muestras de agua se determinaron siguiendo el método 2540-D del Standard Methods (Eaton et al., 2005), consistente en filtrar un volumen conocido de muestra con filtro de fibra de vidrio, dejar secar dicho filtro durante dos horas en estufa a 105°C y aplicar la siguiente expresión para calcular los sólidos en suspensión:

$$S.S \text{ (mg/l)} = \frac{p_{filtrado+sólidos}(\text{mg}) - p_{filtrado}(\text{mg})}{V_{filtrado}(l)}$$

### **LXIII Turbidez**

La turbidez se define como la reducción de la transparencia de un líquido originada por la presencia de materias sin disolver. Es un parámetro que debe analizarse en términos de reutilización, y los valores máximos admisibles oscilan entre 2 y 15 UNT, según el uso del agua regenerada.

Este parámetro se determinó empleando un Turbidímetro, marca *HANNA Instruments*, modelo *LP 2000* (con rango 0-1000 UNT y margen de error de  $\pm 0,5$  UNT), de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 7027:1999. El equipo (figura 43) consta de una fuente de luz para iluminar la muestra, y como la cantidad de luz reflejada es proporcional a la cantidad de sólidos en suspensión, en función de la refracción obtenida se alcanza el resultado expresado en UNT (unidades nefelométricas de turbidez). Este procedimiento también requiere de calibrado con disolución patrón con agua desionizada, a modo de muestra blanco, y las medidas consisten en introducir las muestras en unos viales dentro del equipo, cubiertas con una tapa protectora para que no incida luz del exterior.



Figura 43. Turbidímetro *HANNA Instruments LP 2000*. Fuente: elaboración propia.

Anexo II. Resultados

## Anexo II. Resultados

### II.I Precipitación química

Tabla 18. Degradación de cafeína mediante precipitación química con sosa, cal y sulfato de alúmina como coagulantes. Fuente: elaboración propia.

Agente coagulante	Dosis (mg/l)	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	TOC inicial	A final	[Cafeína final] (mg/l)	TOC final	% Eliminación cafeína	% Eliminación medio	desviación	% eliminación TOC	% eliminación TOC medio	desviación TOC
Sosa	25	2,206	43,89	23,52	2,257	44,92	23,8	0%	0%	0,4%	0%	0,5%	1,7%
Sosa	25	2,223	44,23	25,16	2,177	44,98	24,5	0%			2,3%		
Sosa	25	2,224	44,25	24,34	2,146	45,02	24,2	0%			0,6%		
Sosa	50	2,206	43,89	24,34	2,26	42,96	24,9	2,1%	2,9%	1%	0%	0,2%	2,8%
Sosa	50	2,223	44,23	26,92	2,167	43,10	26,1	2,5%			2,9%		
Sosa	50	2,224	44,25	25,63	2,135	42,45	25,5	4,1%			0,3%		
Sosa	100	2,206	43,89	25,39	2,262	45,02	25,3	0%	1,5%	3,6%	0,2%	0%	3,8%
Sosa	100	2,223	44,23	27,14	2,16	42,96	29,1	2,8%			0%		
Sosa	100	2,224	44,25	26,265	2,132	42,39	27,2	4,2%			0%		
Cal	25	2,201	43,79	25,47	2,085	41,44	24,21	5,3%	3,9%	1,2%	4,9%	5,2%	1,2%
Cal	25	2,201	43,79	25,47	2,137	42,49	23,8	2,9%			6,5%		
Cal	25	2,309	45,97	25,46	2,229	44,35	24,3	3,5%			4,3%		
Cal	50	2,201	43,79	25,47	2,054	40,81	25,5	6,8%	5,5%	1,5%	0%	0,9%	3,2%
Cal	50	2,201	43,79	25,47	2,1176	42,10	24,3	3,8%			4,5%		
Cal	50	2,309	45,97	25,46	2,175	43,26	25,8	5,9%			0%		
Cal	100	2,201	43,79	25,47	1,965	39,01	22,4	10,9%	9,7%	1,6%	11,8%	10,1%	2,7%
Cal	100	2,201	43,79	25,47	2,031	40,34	22,5	7,8%			11,4%		
Cal	100	2,309	45,97	25,46	2,071	41,15	23,6	10,5%			6,9%		

Anexo II. Resultados

Tabla 19. Degradación de cafeína mediante precipitación química con sosa, cal y sulfato de alúmina como coagulantes (continuación). Fuente: elaboración propia.

Agente coagulante	Dosis (mg/l)	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	TOC inicial	A final	[Cafeína final] (mg/l)	TOC final	% eliminación cafeína	% Eliminación medio	desviación	% eliminación TOC	% eliminación TOC medio	desviación TOC
Sulfato de alúmina	25	2,223	44,23	18,83	2,111	41,96	18,6	5,13%	5,28%	0,85%	1,22%	0%	3,40%
Sulfato de alúmina	25	2,215	44,07	20,34	2,08	41,34	20,4	6,20%			0%		
Sulfato de alúmina	25	2,195	43,66	19,85	2,0975	41,69	20,9	4,52%			0%		
Sulfato de alúmina	50	2,223	44,23	18,83	2,107	41,88	18,7	5,31%	9,49%	3,80%	0,42%	0,75%	0,33%
Sulfato de alúmina	50	2,215	44,07	20,34	1,938	38,46	20,1	12,72%			1,08%		
Sulfato de alúmina	50	2,195	43,66	19,85	1,97	39,11	19,7	10,43%			0,76%		
Sulfato de alúmina	100	2,223	44,23	18,83	2,015	40,02	17,5	9,52%	10,83%	1,14%	7,06%	2,38%	7,61%
Sulfato de alúmina	100	2,215	44,07	20,34	1,963	38,97	19	11,58%			6,49%		
Sulfato de alúmina	100	2,195	43,66	19,85	1,949	38,68	21,1	11,40%			0%		

*Anexo II. Resultados*

**Tabla 20.** Degradación de cafeína mediante precipitación química con cloruro férrico como coagulante. *Fuente: elaboración propia.*

Agente coagulante	Dosis (mg/l)	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	TOC inicial (mg/l)	A final	A Blanco	[Cafeína final] (mg/l)	TOC final (mg/l)	% Eliminación cafeína	% Eliminación medio	Desviación	% Eliminación TOC	% Eliminación TOC medio
Cloruro férrico	25	2,241	44,60	22,56	2,241	0,952	25,32	22	43,21%	24,4%	16,2%	2,3%	3,7%
Cloruro férrico	25	2,23	44,37	23,67	2,320	0,414	37,82	21,4	14,74%			9,4%	
Cloruro férrico	25	2,253	44,84	21,19	2,326	0,414	37,93	21,3	15,40%			0%	
Cloruro férrico	50	2,241	44,60	22,56	2,389	0,591	35,63	21,3	20,11%	17,8%	2,1%	5,6%	5,5%
Cloruro férrico	50	2,23	44,37	23,67	2,347	0,498	36,67	21,2	17,35%			10,4%	
Cloruro férrico	50	2,253	44,84	21,19	2,395	0,498	37,63	21	16,07%			0,6%	
Cloruro férrico	100	2,241	44,60	22,56	2,584	0,4	43,44	20,4	2,59%	18,6%	14,7%	9,5%	10,3%
Cloruro férrico	100	2,23	44,37	23,67	2,361	0,82	30,42	20,8	31,43%			11,9%	
Cloruro férrico	100	2,253	44,84	21,19	2,587	0,82	35	19,1	21,94%			9,7%	

**Anexo II. Resultados**

**II. II Carbón activo**

**Tabla 21. Degradación de cafeína con carbón activo vegetal. Fuente: elaboración propia**

<b>Carbón activo vegetal</b>							
[Carbón activo] (mg/l)	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	A final (media)	[Cafeína final] (mg/l)	% Eliminación	% Eliminación medio	Desviación estándar
10mg/l (1)	2,269	45,16	2,218	44,13	2,3%	3,8%	2,2%
10mg/l (2)	2,224	44,25	2,106	41,86	5,4%		
50 mg/l (1)	2,033	40,38	1,878	37,28	7,8%	8,7%	1,3%
50 mg/l (2)	2,034	40,40	1,842	36,52	9,6%		
100mg/l (1)	2,257	44,91	1,799	35,65	20,6%	20,4%	0,3%
100mg/l (2)	2,257	44,91	1,810	35,86	20,2%		
200 mg/l (1)	2,078	41,29	1,297	25,48	38,3%	38,4%	0,2%
200 mg/l (2)	2,080	41,33	1,292	25,38	38,6%		
300 mg/l (1)	2,040	40,52	0,916	17,76	56,2%	56,7%	0,73%
300 mg/l (2)	2,039	40,50	0,895	17,33	57,2%		
400 mg/l (1)	2,115	42,04	0,564	10,63	74,7%	75,1%	0,5%
400 mg/l (2)	2,114	42,02	0,548	10,31	75,5%		
500mg/l (1)	2,269	45,16	0,494	9,23	79,6%	81,7%	3%
500mg/l (2)	2,224	44,25	0,392	7,15	83,8%		
750 mg/l (1)	2,115	42,04	0,139	2,04	95,1%	95,1%	0%
750 mg/l (2)	2,114	42,02	0,141	2,07	95,1%		
1000 mg/l (1)	2,010	39,91	0,121	1,67	95,8%	95,7%	0,1%
1000 mg/l (2)	2,009	39,89	0,124	1,74	95,6%		

*Anexo II. Resultados*

**Tabla 22. Degradación de cafeína con carbón activo mineral.** Fuente: elaboración propia

<i>Carbón activo mineral</i>							
[Carbón activo] (mg/l)	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	A final (media)	[Cafeína final] (mg/l)	% Eliminación	% Eliminación medio	Desviación estándar
10mg/l (1)	2,230	44,37	2,063	40,99	7,6%	8,8%	1,7%
10mg/l (2)	2,211	43,98	1,992	39,55	10,1%		
50 mg/l (1)	2,010	39,92	1,531	30,22	24,3%	23,6%	0,9%
50 mg/l (2)	2,009	39,89	1,557	30,73	23,0%		
100mg/l (1)	2,275	45,28	1,503	29,65	34,5%	35,3%	1,2%
100mg/l (2)	2,257	44,91	1,455	28,67	36,2%		
200 mg/l (1)	2,081	41,35	0,703	13,46	67,4%	66,6%	1,2%
200 mg/l (2)	2,083	41,39	0,740	14,20	65,7%		
300 mg/l (1)	2,081	41,35	0,415	7,63	81,5%	83,2%	2,4%
300 mg/l (2)	2,083	41,39	0,347	6,24	84,9%		
400 mg/l (1)	2,043	40,58	0,201	3,28	91,9%	92,3%	0,5%
400 mg/l (2)	2,043	40,58	0,186	2,98	92,6%		
500mg/l (1)	2,23	44,37	0,321	5,72	93,2%	93,6%	0,6%
500mg/l (2)	2,211	43,98	0,299	5,27	94,0%		
750 mg/l (1)	2,074	41,21	0,122	1,69	95,9%	95,9%	0,03%
750 mg/l (2)	2,072	41,17	0,121	1,67	95,9%		
1000 mg/l (1)	2,074	41,21	0,114	1,53	96,3%	96,2%	0,04%
1000 mg/l (2)	2,072	41,17	0,115	1,55	96,2%		

## Anexo II. Resultados

Tabla 23. Degradación de cafeína con carbón activo mineral a distintos tiempos de actuación. Fuente: elaboración propia

[Carbón activo mineral] (mg/l)	Tiempo	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	TOC inicial (mg/l)	A final	[Cafeína final] (mg/l)	TOC final (mg/l)	Porcentaje eliminación cafeína	Desviación típica	Eliminación TOC %
100 mg/l	5 min (1)	2,214	44,048583	17,69	1,593	31,47773279	13,84	28,5%	2,9%	21,8%
100 mg/l	5 min (2)	2,275	45,28340081	19,03	1,54556	30,51740891	13,92	32,6%		26,9%
100 mg/l	10 min (1)	2,257	44,91902834	16,6	1,4545	28,67408907	13,44	36,2%	1,2%	19,0%
100 mg/l	10 min (2)	2,275	45,28340081	17,45	1,503	29,65587045	13,99	34,5%		19,8%
100 mg/l	20 min (1)	2,232	44,41295547	18,09	1,396	27,48987854	13,37	38,1%	0,4%	26,1%
100 mg/l	20 min (2)	2,232	44,41295547	18,09	1,385	27,26720648	14,38	38,6%		20,5%
100 mg/l	30 min (1)	2,214	44,048583	17,69	1,361	26,78137652	13,31	39,2%	0,3%	24,8%
100 mg/l	30 min (2)	2,214	44,048583	17,69	1,37	26,96356275	13,58	38,8%		23,2%

## II.III Calibración del equipo ozonizador

A continuación se muestran los resultados obtenidos durante la calibración del equipo ozonizador (tabla 20) y la ecuación de la recta de calibración final (figura 44):

Tabla 24. Puntos de calibración del equipo ozonizador. Fuente: elaboración propia.

Tiempo (min)	V Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Borboteador 1 (ml)	V Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Borboteador 2 (ml)	V total (ml)	O <sub>3</sub> introducido (mg)
0,50	4	0,00	4,00	120,00
1,25	9	0,00	9,00	270,00
2,00	11	0,00	11,00	350,00
3,00	18	0,00	18,00	540,00
4,00	23,00	0,00	23,00	690,00
5,00	29,00	0,00	29,00	870,00

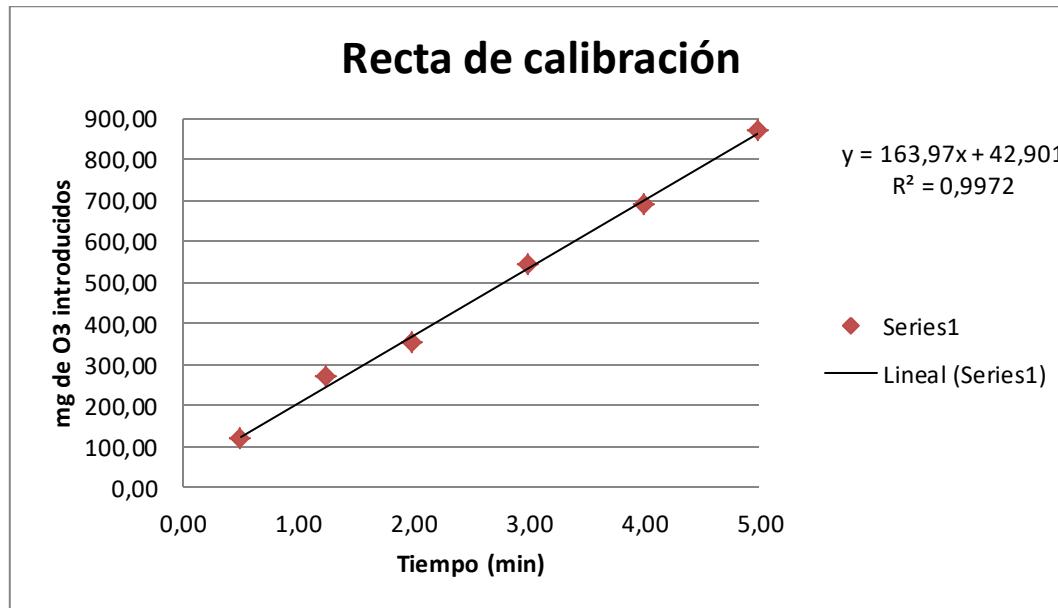


Figura 44. Recta de calibración del equipo ozonizador. Fuente: elaboración propia.

Anexo II. Resultados

**II. IV Ozonización**

Tabla 25. Eliminación de cafeína mediante ozonización. Fuente: elaboración propia.

Tiempo (min)	O <sub>3</sub> introducido (mg/l)	A inicial	pH inicial	TOC inicial (mg/l)	[Cafeína inicial] (mg/l)	Absorbancia final	pH final	TOC final (mg/l)	[Cafeína final] (mg/l)	% Eliminación cafeína	% Eliminación medio	Desviación	V Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ml)	% Eliminación TOC	% O <sub>3</sub> exceso
0,50	239,44	2,05	6,28	20	40,74	1,649	5,410	20,6	32,51	20,2%	16,2%	5,6%	0	0%	0
0,50	239,44	1,997	6,38	20	39,65	1,761	5,860	19,8	34,81	12,2%			0	0,9%	0
1	404,28	2,162	6,410	21,4	43,04	1,609	5,820	20,9	31,69	26,4%	24,9%	2,1%	0,5	2,1%	1,89
1	404,28	1,997	6,38	20	39,65	1,543	5,730	19,8	30,33	23,5%			0,5	1,1%	1,89
1,7	635,06	2,162	6,410	21,4	43,04	1,151	6,030	20,2	22,28	48,2%	44,8%	4,7%	1,5	5,7%	3,67
1,7	635,06	1,997	6,38	20	39,65	1,196	5,680	19,6	23,21	41,5%			5,25	2,0%	14,16
2,43	875,72	2,162	6,410	21,4	43,04	0,750	5,740	19,8	14,05	67,4%	61,1%	8,9%	5	7,3%	9,37
2,43	875,72	2,015	6,07	20	40,02	0,947	5,530	28,3	18,09	54,8%			8	0%	15,88
3,76	1314,20	2,162	6,410	21,4	43,04	0,306	5,920	20,6	4,93	71,7%	78,8%	7,1%	10,75	3,5%	13,99
3,76	1314,20	2,015	6,07	20,1	40,02	0,668	6,040	27,8	12,36	85,86%			14	0%	19,02
4,86	1676,84	2,05	6,28	20	40,74	0,198	6,210	19,2	2,71	93,3%	87,9%	7,6%	26	3,9%	30,31
4,86	1676,84	2,015	6,07	20,1	40,02	0,405	5,610	28,1	6,96	82,6%			19	0%	20,48
6,31	2154,88	2,05	6,28	20	40,74	0,214	5,860	20,5	3,04	92,5%	89,4%	4,4%	27,75	0%	23,94
6,31	2154,88	2,015	6,07	20,1	40,02	0,332	5,700	27,3	5,46	86,3%				0%	18,08

## Anexo II. Resultados

### II. V Ozonización combinada con peróxido de hidrógeno

Tabla 26. Eliminación de cafeína mediante ozonización combinada con peróxido de hidrógeno. Fuente: elaboración propia.

Tiempo (min)	mg O <sub>3</sub> /l	ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	A inicial	pH inicial	TOC inicial (mg/l)	[Cafeína inicial] (mg/l)	A final	TOC final (mg/l)	[Cafeína final] (mg/l)	pH final	% Eliminación cafeína	% Eliminación media	Desviación	% Eliminación TOC	% Eliminación media TOC	V tiosulfato (ml)	% O <sub>3</sub> exceso
0,50	239,44	0,141	2,057	4,78	20	40,87	1,704	20	33,72	5,6	17,5%	11,6%	8,3%	0%	0%	0,0	0,0
0,50	239,44	0,141	2,028	6,18	20	40,28	1,914	20,4	37,98	6,2	5,7%			0%		0,0	0,0
1,00	404,28	0,239	2,028	4,78	20	40,28	1,496	19,4	29,51	6,2	26,7%	20,5%	8,8%	2,8%	2,0%	2,0	17,4
1,00	404,28	0,239	2,028	6,45	20	40,28	1,745	19,7	34,55	6,3	14,2%			1,2%		1,3	10,2
1,70	635,06	0,375	2,028	4,78	20	40,28	1,305	19,2	25,65	6,6	36,3%	25,8%	14,9%	3,8%	2,1%	7,0	49,4
1,70	635,06	0,375	2,03	6,45	19,9	40,32	1,727	19,9	34,19	6,9	15,2%			0,4%		4,8	28,9
2,43	875,72	0,517	2,028	4,78	20	40,28	1,149	18,9	22,49	6,1	44,2%	27,6%	23,4%	5,4%	2,2%	11,5	65,0
2,43	875,72	0,517	2,03	6,45	19,9	40,32	1,81	20,2	35,87	6,6	11,0%			0%		7,0	31,5
3,76	1314,20	0,776	2,028	4,78	20	40,28	0,942	18,5	18,30	6	54,6%	37,9%	23,5%	7,4%	3,2%	21,5	96,4
3,76	1314,20	0,776	2,03	6,45	19,9	40,32	1,606	20,2	31,74	6,9	21,3%			0%		15,5	54,8
4,86	1676,84	0,990	2,015	6,1	19,5	40,02	1,08	18,3	21,09	6,5	47,3%	42,4%	6,9%	6,2%	2,9%	20,3	56,8
4,86	1676,84	0,990	2,03	6,45	19,9	40,32	1,281	20	25,16	6,1	37,6%			0%		16,0	40,1
6,31	2154,88	1,273	2,015	6,1	19,5	40,02	0,7	17,9	13,40	6,2	66,5%	57,4%	12,9%	8,5%	6,7%	29,0	67,7
6,31	2154,88	1,273	2,049	6,13	20,3	40,71	1,079	19,3	21,07	6	48,2%			4,8%		28,0	63,9

### II.VI Ozonización combinada con peróxido de hidrógeno y luz UV

Tabla 27. Eliminación de cafeína mediante ozonización combinada con peróxido de hidrógeno y luz UV. Fuente: elaboración propia.

Tiempo (min)	mg O <sub>3</sub> /l	ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	A inicial	pH inicial	TOC inicial (mg/l)	[Cafeína inicial] (mg/l)	A final	TOC final (mg/l)	[Cafeína final] (mg/l)	% Eliminación cafeína	% Eliminación medio	Desviación	% Eliminación TOC	% Eliminación media TOC	V (ml) tiosulfato	% O <sub>3</sub> exceso	pH final
2,43	875,72	0,52	2,039	6,31	20,6	40,52	1,366	19,8	26,70	0,3	0,3	0%	0	0	3,00	11,45	6,7
2,43	875,72	0,52	2,039	6,31	20,6	40,52	1,394	20	27,27	0,3			0		2,50	9,37	6,9
6,31	2154,88	1,27	2,039	6,31	20,6	40,52	0,698	20	12,98	0,7	0,7	0,1%	0	0	9,50	15,24	6,6
6,31	2154,88	1,27	2,009	6,20	20,6	39,90	0,780	19,5	14,66	0,6			0		8,00	12,53	6,8

Anexo II. Resultados

**II. VII Oxidación con peróxido de hidrógeno**

Tabla 28. Degradación de cafeína con peróxido de hidrógeno. Fuente: elaboración propia.

Peróxido de hidrógeno	Peróxido de hidrógeno (mg/l)	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	TOC inicial (mg/l)	A final	[Cafeína final] (mg/l)	% Eliminación	TOC final (mg/l)	% Eliminación	Peróxido en exceso
5mM	170	2,064	41,01	22,1	2,013	39,98	2,52	22,3	0	30-100 mg/l
10mM	340	2,064	41,01	22,1	2,078	41,30	0	22,0	0,3	300-400 mg/l
20mM	680	2,064	41,01	22,1	2,112	41,98	0	22,0	0,4	600 mg/l
50mM	1700	2,064	41,01	22,1	2,208	43,93	0	22,4	0,0	>1000 mg/l

**II.VIII Oxidación con luz UV**

Tabla 29. Degradación de cafeína con luz UV. Fuente: elaboración propia.

Tiempo (min)	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	TOC inicial (mg/l)	A final	[Cafeína final] (mg/l)	% Eliminación	TOC final (mg/l)	% Eliminación TOC
15	2,052	40,78	22,4	2,038	40,49	0,7	22,3	0,6
30	2,052	40,78	22,4	2,022	40,17	1,5	23,1	0
45	2,052	40,78	22,4	1,985	39,41	3,4	22,1	1,4
60	2,052	40,78	22,4	1,985	39,41	3,4	22,6	0
75	2,052	40,78	22,4	2,01	39,92	2,1	23,5	0
90	2,052	40,78	22,4	2,032	40,37	1,0	24,1	0
105	2,052	40,78	22,4	2,08	41,36	0	25,1	0
120	2,052	40,78	22,4	2,054	40,82	0	25,1	0
135	2,052	40,78	22,4	2,111	41,99	0	25,6	0
150	2,052	40,78	22,4	2,162	43,04	0	28,9	0

*Anexo II. Resultados*

*II.IX Oxidación con luz UV y peróxido de hidrógeno*

**Tabla 30.** Degradación de cafeína con peróxido de hidrógeno y luz UV. Fuente: elaboración propia.

Dosis peróxido de hidrógeno	[Peróxido] (mg/l)	Tiempo (min)	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	TOC inicial (mg/l)	A final	[Cafeína final] (mg/l)	TOC final (mg/l)	% Eliminación	% Eliminación medio	Desviación	% Eliminación TOC	Peróxido en exceso (mg/l)
5 mM	170	15	2,044	40,61	20,4	1,849	36,66	20,9	9,7%	10,4%	1%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	15	2,055	40,83	20,3	1,83	36,28	20,6	11,1%				100-200 mg/l
5 mM	170	30	2,044	40,61	20,4	1,688	33,40	21,0	17,7%	20,1%	3,3%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	30	2,055	40,83	20,3	1,602	31,66	20,5	22,4%				100-200 mg/l
5 mM	170	45	2,044	40,61	20,4	1,464	28,87	20,5	28,9%	31,4%	3,5%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	45	2,055	40,83	20,3	1,371	26,98	20,9	33,9%				100-200 mg/l
5 mM	170	60	2,044	40,61	20,4	1,291	25,36	20,2	37,5%	40,5%	4,2%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	60	2,055	40,83	20,3	1,177	23,06	20,6	43,5%				100-200 mg/l
5 mM	170	75	2,044	40,61	20,4	1,123	21,96	21,0	45,9%	48,7%	3,9%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	75	2,055	40,83	20,3	1,016	19,80	20,5	51,5%				100-200 mg/l
5 mM	170	90	2,044	40,61	20,4	0,973	18,93	20,3	53,3%	56,4%	4,3%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	90	2,055	40,83	20,3	0,856	16,56	20,6	59,4%				100-200 mg/l
5 mM	170	105	2,044	40,61	20,4	0,827	15,97	21,5	60,6%	63,7%	4,2%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	105	2,055	40,83	20,3	0,71	13,60	20,4	66,6%				100-200 mg/l
5 mM	170	120	2,044	40,61	20,4	0,698	13,36	20,5	67,1%	70,3%	4,5%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	120	2,055	40,83	20,3	0,574	10,85	20,9	73,4%				100-200 mg/l
5 mM	170	135	2,044	40,61	20,4	0,58	10,97	20,2	72,9%	76,2%	4,6%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	135	2,055	40,83	20,3	0,451	8,36	20,6	79,5%				100-200 mg/l
5 mM	170	150	2,044	40,61	20,4	0,47	8,74	20,6	78,4%	81,4%	4,1%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	150	2,055	40,83	20,3	0,355	6,42	20,3	84,2%				100-200 mg/l
5 mM	170	165	2,044	40,61	20,4	0,381	6,94	20,6	82,9%	85,4%	3,6%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	165	2,055	40,83	20,3	0,281	4,92	20,9	87,9%				100-200 mg/l
5 mM	170	180	2,044	40,61	20,4	0,31	5,51	22,5	86,4%	88,4%	2,8%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	180	2,055	40,83	20,3	0,232	3,93	20,3	90,38%				100-200 mg/l

*Anexo II. Resultados*

*Tabla 31. Degradación de cafeína con peróxido de hidrógeno y luz UV (continuación). Fuente: elaboración propia.*

Dosis peróxido de hidrógeno	[Peróxido] (mg/l)	Tiempo (min)	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	TOC inicial (mg/l)	A final	[Cafeína final] (mg/l)	TOC final (mg/l)	% Eliminación	% Eliminación medio	Desviación	% Eliminación TOC	Peróxido en exceso (mg/l)
5 mM	170	195	2,044	40,61	20,4	0,225	3,79	22,2	90,6%	91,3%	0,8%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	195	2,055	40,83	20,3	0,202	3,32	21,4	91,8%				100-200 mg/l
5 mM	170	210	2,044	40,61	20,4	0,218	3,64	25,5	91,3%	91,8%	1,2%	0	100-200 mg/l
5 mM	170	210	2,055	40,83	20,3	0,186	3,00	21,7	92,6%				100-200 mg/l
<hr/>													
10 mM	340	15	2,043	40,59	21,4	1,687	33,38	21,5	17,7%	15,1%	3,8%	1,9	200-400 mg/l
10 mM	340	15	2,117	42,09	23,4	1,859	36,86	22,5	12,4%				200-400 mg/l
10 mM	340	30	2,043	40,59	21,4	1,426	28,10	21,2	30,7%	29,8%	1,4%	2,2	200-400 mg/l
10 mM	340	30	2,117	42,09	23,4	1,518	29,96	22,5	28,8%				200-400 mg/l
10 mM	340	45	2,043	40,59	21,4	1,338	26,32	21,0	35,6%	37,6%	3,4%	3,1	200-400 mg/l
10 mM	340	45	2,117	42,09	23,4	1,285	25,24	22,4	40,2%				200-400 mg/l
10 mM	340	60	2,043	40,59	21,4	1,130	22,11	20,9	45,5%	48,1%	3,7%	1,7	200-400 mg/l
10 mM	340	60	2,117	42,09	23,4	1,061	20,71	23,2	50,7%				200-400 mg/l
10 mM	340	75	2,043	40,59	21,4	1,022	19,92	21,0	50,9%	54,5%	5,1%	1,6	200-400 mg/l
10 mM	340	75	2,117	42,09	23,4	0,909	17,63	23,1	58,1%				200-400 mg/l
10 mM	340	90	2,043	40,59	21,4	0,78	15,02	23,6	62,9%	65,8%	4,1%	0	200-400 mg/l
10 mM	340	90	2,117	42,09	23,4	0,688	13,16	23,6	68,7%				200-400 mg/l
10 mM	340	105	2,043	40,59	21,4	0,664	12,67	24,7	68,7%	71,9%	4,5%	0	200-400 mg/l
10 mM	340	105	2,117	42,09	23,4	0,555	10,47	24,4	75,3%				200-400 mg/l
10 mM	340	120	2,043	40,59	21,4	0,593	11,23	22,1	72,3%	76,2%	5,5%	0	200-400 mg/l
10 mM	340	120	2,117	42,09	23,4	0,450	8,34	24,0	80,8%				200-400 mg/l
10 mM	340	135	2,043	40,59	21,4	0,420	7,73	21,4	80,9%	82,5%	2,1%	0	200-400 mg/l
10 mM	340	135	2,117	42,09	23,4	0,371	6,74	24,2	83,9%				200-400 mg/l
10 mM	340	150	2,043	40,59	21,4	0,351	6,34	21,6	84,3%	86,3%	3,5%	0	200-400 mg/l
10 mM	340	150	2,117	42,09	23,4	0,259	4,47	25,2	89,3%				

Anexo II. Resultados

**II.X Eliminación de cafeína en muestras de agua real de salida de EDAR.**

Tabla 32. Degradación de cafeína en muestras de agua de salida de EDAR. Fuente: elaboración propia.

	A inicial	[Cafeína inicial] (mg/l)	pH inicial	TOC inicial (mg/l)	A final	[Cafeína final] (mg/l)	pH final	TOC final (mg/l)	% Eliminación cafeína	% Eliminación medio cafeína	Desviación	% Eliminación TOC	% Eliminación medio TOC	
<b>C activo mineral</b>														
Muestra con cafeína (1)	1,938		7,8	40,6	0,297		7,9	14,6						
Blanco (1)	0,174		7,78	19	0,095		7,9	13,4						
Muestra corregida (1)	1,764	34,94		21,5	0,202	3,32		1,1	90,5%	92,1%	2,3%	94,6%	90,1%	
Muestra con cafeína (2)	2,142		7,82	37,4	0,259		7,9	13,9						
Blanco (2)	0,195		7,89	15,3	0,103		7,9	10,7						
Muestra corregida (2)	1,947	38,64		22,1	0,156	2,39		3,2	93,8%			85,5%		
<b>O<sub>3</sub> (4,86 min)</b>														
% O <sub>3</sub> exceso														
Muestra con cafeína (1)	2,068		7,86	41	1,339		7,9	28,9						69,9
Blanco (1)	0,174		7,78	19	0,112		8	16,2						60,2
Muestra corregida (1)	1,894	39,07		22	1,227	25		12,	36,0%	29,5%	9,2%	42,3%	28,3%	
Muestra con cafeína (2)	2,142		7,82	37,4	1,581		8	37,9						40,1
Blanco (2)	0,195		7,89	15,3	0,144		7,9	19,0						60,2
Muestra corregida (2)	1,947	38,62		22,1	1,437	29,74		18,9	23,1%			14,2%		
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5mM)/UV</b>														
Peróxido en exceso (mg/l)														
Muestra con cafeína (1)	2,217		7,8	406	1,094		8,0	39,6						100-200
Blanco (1)	0,174		7,78	19	0,138		8,1	17,9						100-200
Muestra corregida (1)	2,043	33,60		21,5	0,956	19,03		21,7	43,4%	45,6%	3,2%	0%	2,0%	
Muestra con cafeína (2)	2,142		7,82	37,4	1,163		7,	38,6						100-200
Blanco (2)	0,195		7,89	15,3	0,16		7,8	17,6						100-200
Muestra corregida (2)	1,947	38,62		22,1	1,003	20,12		21,0	47,9%			4,6%		

Anexo II. Resultados

**II.XI Análisis microbiológico**

**Tabla 33. Cálculo de la concentración de Escherichia coli en muestras iniciales y tras tratamiento. Fuente: elaboración propia.**

	Recuento placas	Factor conversión	Total (UFC/100ml)	Media decimal (UFC/ 100ml)	Recuento placas	Factor conversión	Total (UFC/100ml)	Media decimal (UFC/ 100ml)
<b>Muestra inicial</b>					<b>Muestra inicial (2)</b>			
Filtro (1 ml)	>150	20		1,26E+05				
Dilución 0	38	100	38000		>300	1000		1,42E+06
Dilución 0 (2)	90	1000	90000		>300	1000		
Dilución -1	11	10000	110000		176	10000	1760000	
Dilución -1 (2)	22	10000	220000		146	10000	1460000	
Dilución -2	1	100000	100000		11	100000	1100000	
Dilución -2 (2)	2	100000	200000		14	100000	1400000	
<b>Adsorción con Carbón activo</b>					<b>Adsorción con Carbón activo</b>			
Filtro (10 ml)	>150	10		2,89E+05	>150	10		3,79E+04
Filtro (1 ml)	>150	20			104	100	10400	
Dilución 0	54	100	54000		19	1000	19000	
Dilución 0 (2)	71	1000	71000		32	1000	32000	
Dilución -1	97	10000	970000		88	10000	88000	
Dilución -1 (2)	6	10000	60000		4	10000	40000	
Dilución -2	0	100000			0	100000		
Dilución -2 (2)	0	100000			0	100000		

*Anexo II. Resultados*

Tabla 34. Cálculo de la concentración de Escherichia coli en muestras iniciales y tras tratamiento (continuación). Fuente: elaboración propia.

	Recuento placas	Factor conversión	Total (UFC/100ml)	Media decimal (UFC/ 100ml)	Recuento placas	Factor conversión	Total (UFC/100ml)	Media decimal (UFC/ 100ml)
<b>Ozonización</b>					<b>Ozonización</b>			
Filtro (10 ml)	<150	10		1,31E+04	>150	10		2,23E+03
Filtro (5 ml)	158	20	3160		116	20	2320	
Filtro (1 ml)	21	20	2100		16	100	1600	
Dilución 0	25	100	25000		4	1000	4000	
Dilución 0 (2)	25	1000	25000		1	1000	1000	
Dilución -1	0	10000			0	10000		
Dilución -1 (2)	1	10000	10000		0	10000		
<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>					<b>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
Filtro (10 ml)	0	10	10	1,00E+01	0	10	10	1,00E+01
Filtro (5 ml)	0	20			0	20		
Filtro (1 ml)	0	20			0	100		
Dilución 0	0	100			0	1000		
Dilución 0 (2)	0	1000			0	1000		
Dilución -1	0	10000			0	10000		
Dilución -1 (2)	0	10000			0	10000		