



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Diseño de un reactor fotocatalítico a escala semi-industrial para la regeneración de aguas residuales de salida de depuradora.

Design of a semi-industrial photocatalytic reactor for the regeneration of wastewater from sewage treatment plant.

Autor

Nicolás Armendáriz Ferrández

Director

Jairo Gómez Muñoz

Ponente

M^a Peña Ormad Melero

EINA

2018



DECLARACIÓN DE
AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Nicolás Armendáriz Ferrández

con nº de DNI 78772797M en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
Grado en Ingeniería Química, (Título del Trabajo)
Diseño de un reactor fotocatalítico a escala semi-industrial para la regeneración de aguas

residuales de salida de depuradora

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 23 de Junio de 2018

Fdo: Nicolás Armendáriz Ferrández

Diseño de un reactor fotocatalítico a escala semi-industrial para la regeneración de aguas residuales de salida de depuradora.

RESUMEN

Las aguas de salida de depuradora pueden ser reutilizadas para diversos fines siempre que hayan sido previamente regeneradas y cumplan con diversos límites de calidad establecidos en la legislación vigente. Sin embargo en este tipo de aguas todavía no está limitada la presencia de contaminantes emergentes (como son los antibióticos) y a día de hoy no se tienen evidencias claras de las consecuencias que éstos pueden ocasionar en el medio ambiente y sobre la salud humana. Ante la ineficacia de los procesos convencionales, se están investigando nuevas tecnologías que puedan eliminarlos de manera eficaz, entre las que destacan los procesos de oxidación avanzada y en concreto el tratamiento fotocatalítico con TiO_2/UV , el cual genera radicales hidroxilo capaces de oxidar la materia orgánica más refractaria.

El principal objetivo de este trabajo de fin de grado (TFG) es llevar a cabo el diseño de una planta de tratamiento a escala semi-industrial que permita la aplicación de un proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , para la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas de salida de depuradora. Este trabajo se ha realizado en colaboración con NILSA (Navarra de Infraestructuras Locales S.A.), empresa del Gobierno de Navarra responsable del saneamiento de las aguas residuales de la Comunidad Foral de Navarra y enmarcado en el proyecto Interreg-POCTEFA "Outbiotics". Para llevar a cabo el diseño se han utilizado tres sustancias modelo: la cafeína, el ácido salicílico y la amoxicilina. Las dos primeras como sustancias indicadoras de la presencia de radicales hidroxilo y la última, como modelo de antibiótico a degradar.

A través de experimentos a escala laboratorio se determinan las etapas/procesos necesarios y las condiciones de operación más idóneas que permitirán realizar el dimensionamiento de las instalaciones. La planta, necesaria para llevar a cabo el tratamiento, consta de un sistema en el que se produce la oxidación de los contaminantes mediante la aplicación de micro-partículas de dióxido de titanio y luz UVA, otro de clarificación mediante coagulación-floculación-decantación, que permite separar el TiO_2 , posibilitando su reutilización mediante recirculación y una posterior microfiltración del efluente, que evita la emisión de partículas de titanio al medio ambiente.

Para llevar a cabo el tratamiento en continuo de $5,4 \text{ m}^3/\text{día}$ de agua residual depurada se propone fabricar 2 grupos secuenciados. Cada grupo tiene 3 reactores de 150 L, 11 fluorescentes UVA por reactor, un decantador provisto de sistema de agitación (que permite realizar la coagulación y floculación previa) situado bajo los reactores, una bomba para recircular el agua del decantador a los reactores y un filtro de microfiltración para eliminar posibles restos de TiO_2 .

ÍNDICE MEMORIA

1	Introducción.....	1
2	Fundamentos teóricos y antecedentes.....	3
2.1	Contaminación de las aguas de salida de una EDAR.....	3
2.2	Aplicación del proceso TiO ₂ /UV en el tratamiento de aguas residuales	4
2.2.1	Fundamentos del proceso	4
2.2.2	Separación del catalizador	7
2.3	Diseño de reactores para fotocátalisis.....	8
2.3.1	Fundamentos de diseño de reactores fotocatalíticos.....	8
2.3.2	Selección del material.....	8
2.3.3	Modelización cinética de contaminantes mediante fotocátalisis.....	9
3	Materiales y método experimental	11
3.1	Muestras	11
3.2	Métodos analíticos.....	12
3.3	Productos químicos.....	12
3.4	Instalaciones.....	13
3.4.1	Instalaciones a escala laboratorio.....	13
3.4.2	Instalación a escala piloto	14
3.5	Descripción de procedimientos experimentales.....	15
3.5.1	Aplicación de procesos fotocatalíticos	15
3.5.2	Separación del dióxido de titanio.....	15
3.6	Descripción del procedimiento de diseño de la planta de tratamiento a escala semi-industrial.....	16
4	Resultados y discusión.....	17
4.1	Identificación de radicales hidroxilo en el tratamiento TiO ₂ /UV.....	17
4.2	Cuantificación de radicales hidroxilo en el tratamiento TiO ₂ /UV.....	18
4.3	Estudio de influencia de la concentración de TiO ₂ en el tratamiento fotocatalítico.....	20
4.4	Estudio de clarificación del agua con TiO ₂	21
4.4.1	Resultados relativos a la decantación.....	21

4.4.2	Resultados relativos a la coagulación-floculación-decantación (CFD)....	22
4.5	Eliminación de cafeína y amoxicilina mediante proceso TiO_2/UV a escala piloto	24
4.6	Diseño del tratamiento a escala semi-industrial.....	25
4.6.1	Diseño del proceso de oxidación fotocatalítica.....	25
4.6.2	Diseño completo de la planta de tratamiento.....	26
4.7	Cálculo de costes de operación	30
5	Conclusiones	32
6	Bibliografía	34

ÍNDICE ANEXOS

Anexo I-	Descripción de ensayos previos realizados para llevar a cabo el diseño del reactor a escala piloto.....	i
Anexo II-	Calibración de métodos.....	ii
II.1	Cuantificación de la concentración de TiO_2	ii
II.2	Cuantificación de la concentración de cafeína.....	iii
II.3	Cuantificación de la concentración de ácido salicílico.....	v
II.4	Cuantificación de la concentración de 2,3 DHBA.....	vi
II.5	Cuantificación de la concentración de 2,5 DHBA.....	vii
II.6	Cuantificación de radicales OH.....	viii
II.7	Cuantificación de la concentración de amoxicilina.....	viii
Anexo III-	Descripción de las instalaciones	ix
III.1	Instalaciones a escala laboratorio.....	ix
III.1.1	Montaje del reactor de vidrio borosilicato (pyrex).....	ix
III.1.2	Descripción técnica de la cámara solar.....	x
III.2	Montaje y descripción de la instalación a escala piloto.....	x
Anexo IV-	Resultados.....	xii
IV.1	Estudio de clarificación del agua con dióxido de titanio.....	xii

IV.1.1	Resultados detallados relativos a la decantación.....	xii
IV.1.2	Resultados detallados relativos a coagulación-floculación-decantación	xiii
IV.2	Hoja de cálculo (Excel®) para el diseño genérico de un proceso con TiO ₂ /UV.....	xvi

1 Introducción

Las aguas de salida de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) pueden ser regeneradas para poder ser reutilizadas en diferentes usos como agrícolas (regadío), urbanos (limpieza de calles), industriales, recreativos o ambientales. La reutilización de aguas residuales para estos fines resulta beneficiosa ya que permite la mejora en la gestión de recursos hídricos, lo cual supone un ahorro económico y de energía.

Además, la reutilización de las aguas permite un aumento en los recursos disponibles en las zonas donde el efluente tratado se descarga normalmente al mar y se reducen los contaminantes que se vierten a los cursos de agua. De esta manera se aprovechan también los nutrientes que contienen las aguas reutilizadas en agricultura, reduciendo así la cantidad de fertilizantes usados.

La reutilización de aguas de salida de depuradora (EDAR) en España está regulada por el RD 1620/2007. Este Real Decreto establece los requisitos mínimos que deben cumplir las aguas para poder ser reutilizadas según el fin al que vayan destinadas. Sin embargo estas aguas pueden contener contaminantes emergentes (Marques *et al.* 2013), que no vienen recogidos en la legislación actual. Pueden tener múltiples orígenes y consecuencias en el medio ambiente y la salud humana todavía desconocidas.

Actualmente, se investigan y desarrollan técnicas para la eliminación de contaminantes emergentes (entre otros los antibióticos) ya que se prevé en breve su inclusión en la normativa relativa al control de calidad de las aguas. Entre ellos, el proceso fotocatalítico con TiO_2 se presenta como uno de los candidatos a ser usado a escala real en la eliminación de estos contaminantes que resultan refractarios ante otros procesos convencionales. En este proceso, se generan radicales hidroxilo, entidades altamente energéticas con gran poder de oxidación capaces de oxidar cualquier molécula orgánica.

El principal objetivo de este trabajo fin de grado (TFG) es llevar a cabo el diseño de una planta a escala semi-industrial para la aplicación de un proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , para la eliminación de contaminantes emergentes de las aguas de salida de depuradora.

Para ello, se plantean los siguientes objetivos parciales.

- Selección de sustancias modelo que permita la identificación y cuantificación de radicales hidroxilo y evidenciar la eficacia del tratamiento en la eliminación de antibióticos.
- Realización de ensayos a escala laboratorio para la determinación de las etapas/procesos que constituyen el tratamiento completo y la selección de las condiciones de operación.
- Dimensionamiento de instalaciones para tratar en modo continuo un caudal semi-industrial, reutilizando el dióxido de titanio y minimizando la emisión de partículas al medio ambiente.
- Análisis de costes de tratamiento.

El presente trabajo fin de grado se realiza en las instalaciones de la EDAR de Tudela pertenecientes a NILSA (Navarra Infraestructuras Locales S.A., empresa del Gobierno de Navarra responsable del saneamiento de las aguas residuales de la Comunidad Foral) y dentro del grupo de investigación “Agua y Salud Ambiental” perteneciente al Instituto Universitario de Investigación y Ciencias Ambientales de Aragón y al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

Este trabajo se enmarca en el proyecto “Tecnologías innovadoras para el diagnóstico, prevención y eliminación de contaminantes emergentes (antibióticos) de las aguas del territorio POCTEFA (EFA 183/16/OUTBIOTICS)”.

2 Fundamentos teóricos y antecedentes

2.1 Contaminación de las aguas de salida de una EDAR

Desde el año 2000 la legislación relativa al tratamiento de aguas residuales viene fortaleciéndose con el objetivo de reducir la contaminación presente en aguas del territorio nacional. Se han instalado numerosas estaciones de depuración de aguas residuales (EDARs) a raíz de la incorporación de la Directiva 91/271/CEE (regula los límites de vertidos urbanos y asimilables) y del Real Decreto 1620/2007 (establece el régimen jurídico de reutilización de aguas depuradas al ordenamiento jurídico español).

En dichas normas, se establecen límites de vertido o normas de calidad en las aguas residuales en relación a determinados parámetros físico-químicos (DQO, DBO₅, SS, N, P, turbidez, etc) y microbiológicos (*Escherichia coli*, nematodos, etc) que no deben ser superados. Sin embargo, existe una falta de regulación en relación a los denominados “contaminantes emergentes”, sustancias previamente desconocidas o no reconocidas de las que no se conocen sus efectos ni sobre el medio ambiente, ni sobre la salud de las personas.

En los últimos años son muchos los estudios realizados sobre *contaminantes emergentes* por la comunidad científica en el campo de la **medicina** (Murray *et al.*, 2010), **química** (Vrana *et al.* 2016; Wille *et al.*, 2012) y **medio ambiente** (Fernández-cruz *et al.* 2017; Montes-grajales *et al.* 2017) entre otros.

La amoxicilina que se usa como antibiótico y la cafeína que actúa como sustancia psicoactiva, están presentes en fármacos, refrescos, cafés y otros. Los estudios de Gómez-Ramos *et al.* (2011) y de Marques *et al.* (2013) así lo indican, además de identificar su presencia de manera crónica en los efluentes de depuradoras, aguas de consumo humano, etc. La cafeína puede producir afecciones a la salud humana (Dix *et al.*, 2018; Toya *et al.*, 2018) y el consumo innecesario de amoxicilina puede reducir el efecto terapéutico del antibiótico (Ngan *et al.*, 2018).

Este tipo de sustancias que generalmente tras su ingesta son excretadas en la orina, son refractarias ante los procesos de tratamiento habitualmente utilizados en las depuradoras de aguas residuales urbanas, por lo que son emitidas a los cauces receptores a través del vertido de sus efluentes (Ormad *et al.*, 2008; Ormad *et al.*, 1996).

2.2 Aplicación del proceso TiO_2/UV en el tratamiento de aguas residuales

2.2.1 Fundamentos del proceso

A raíz de la inusitada repercusión mediática por la presencia de contaminantes emergentes como de la creciente implicación en el estudio por parte de la comunidad científica, se ha generado mayor investigación y desarrollo de métodos para la eliminación de éstos. Uno de ellos es el método de degradación de contaminantes mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2/UV y más en particular de los contaminantes emergentes tal y como observan Basha *et al.* (2011).

Dentro de los tratamientos de purificación de aguas, los métodos de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 se enmarcan dentro de los procesos de oxidación avanzada (POAs). Muchas de estas tecnologías ya han sido testadas en la degradación de contaminantes emergentes como la amoxicilina y la cafeína (Basha *et al.*, 2011; Benachrine *et al.*, 2017; Dimitrakopoulou *et al.*, 2012; Elmolla y Chaudhuri, 2010; Marques *et al.*, 2013; Rizzo *et al.*, 2009).

El oxígeno disuelto es necesario en estos tratamientos, ya que es el principal “scavenger” de electrones y tiene un papel fundamental en mantener la reacción equilibrada evitando la acumulación de estos en la superficie. Si el oxígeno no está presente la eficacia disminuye drásticamente, ya que se produce la recombinación de los pares hueco-electrón por la alta densidad de electrones. Además, el oxígeno participa en una de las etapas más lentas del mecanismo de reacción, por lo que su ausencia es una limitación de la misma (Zalazar *et al.*, 2005).

El proceso se basa en que el TiO_2 se excita en presencia de luz con una energía equivalente al salto energético, es decir, 3,2V lo cual provoca que solo sea capaz de absorber luz UV ($\lambda < 385\text{nm}$). Esto provoca que los electrones de la banda de valencia migren a la banda de conducción dejando su correspondiente hueco en la banda de valencia, también conocidos como pares hueco electrón (h^+e^-). A su vez, estos pueden recombinarse o que actúe un oxidante como receptor de los electrones. En el caso que se aborda en un medio acuoso, las moléculas de agua son adsorbidas en los huecos del TiO_2 generando radicales hidroxilo (Escuadra *et al.*, 2011), entidades altamente energéticas capaces de oxidar la materia orgánica.

También se puede producir la oxidación de una molécula M (por ejemplo un contaminante orgánico) adsorbida en los huecos mediante transferencia de electrones, tal y como se muestra en la figura 2.1 (Martin y Santarelli, 1999).

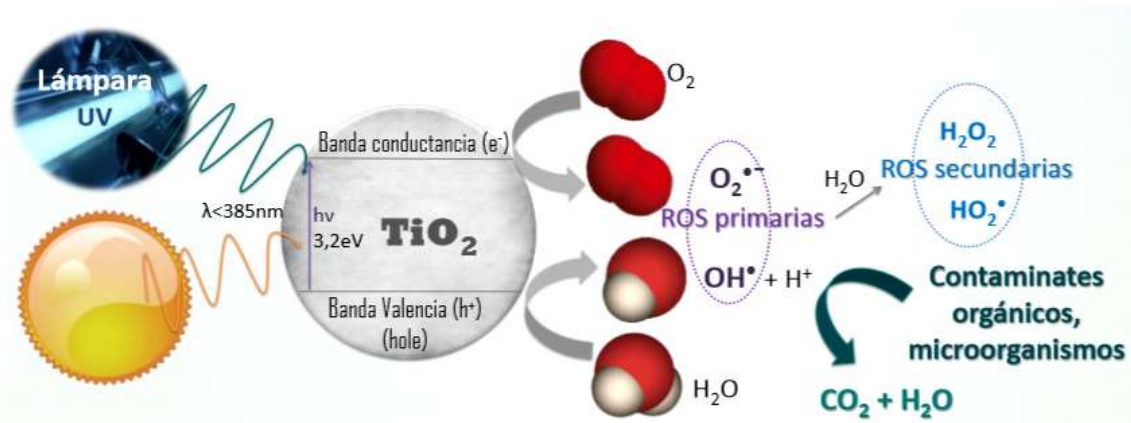


Figura 2.1 .Mecanismo de activación fotoinducida del TiO_2 con presencia de contaminante (M)(Oppenländer, 2003).

A raíz de tener el conocimiento sobre la descomposición del ácido salicílico en 2,3 DHBA y 2,5 DHBA mediante el proceso de TiO_2/UV , Peralta *et al.* (2014) desarrollan un método por el que se pretende cuantificar los radicales hidroxilo que se generan.

En estos estudios afirman que la suma de la concentración de los compuestos hidroxilados (2,3 DHBA y 2,5 DHBA) que se generan es igual a la concentración de radicales hidroxilo y la absorbancia total de la mezcla es igual a la suma de las absorbancias de cada compuesto por individual. El 2,3 DHBA alcanza su máxima concentración a los 15 minutos de tratamiento y el 2,5 DHBA a los 30 minutos (Peralta *et al.*, 2014).

Si la variable desconocida es la concentración de cada analito, esta puede conocerse estableciendo un sistema de ecuaciones con tantas ecuaciones como incógnitas. Peralta *et al.* (2014) proponen preparar una serie de estándares puros iguales al número de analitos y registrar la longitud de onda a la que presentan la absorbancia máxima de energía.

En la figura 2.2 se puede observar los picos de absorbancia a la cual cada analito refleja un máximo (ácido salicílico a 290nm, 2,3 DHBA a 310nm y 2,5 DHBA a 330nm).

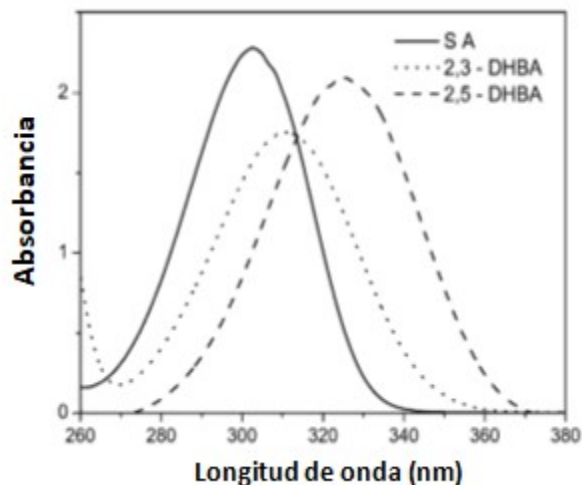


Figura 2.2. Espectro de absorción del ácido salicílico (SA), 2,3 DHBA y 2,5 DHBA.

En este caso hay 3 analitos para los cuales se establecen tres longitudes de onda de absorbancia máxima. Realizando un calibrado a través de la ecuación 2.1 con patrones de concentración conocida, se puede obtener la concentración de cada analito de una mezcla de ellos, aplicando la ecuación 2.2.

$$\begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon X_1 & \epsilon Y_1 & \epsilon Z_1 \\ \epsilon X_2 & \epsilon Y_2 & \epsilon Z_2 \\ \epsilon X_3 & \epsilon Y_3 & \epsilon Z_3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} [X](t) \\ [Y](t) \\ [Z](t) \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$\begin{pmatrix} [X](t) \\ [Y](t) \\ [Z](t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon X_1 & \epsilon Y_1 & \epsilon Z_1 \\ \epsilon X_2 & \epsilon Y_2 & \epsilon Z_2 \\ \epsilon X_3 & \epsilon Y_3 & \epsilon Z_3 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \\ A_3(t) \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde:

t= tiempo de reacción.

ϵ = absortividad molar ($M^{-1}cm^{-1}$).

[X]= concentración de ácido salicílico de la mezcla.

[Y]= concentración de 2,3 DHBA de la mezcla.

[Z]= concentración de 2,5 DHBA de la mezcla.

[A_i]= absorbancia de la mezcla.

1, 2 y 3= longitudes de onda a 290, 310 y 330 nm respectivamente.

El uso de sustancias modelo como la cafeína, para avalar la generación de radicales hidroxilo a partir del tratamiento con TiO_2/UV , se observa en estudios de Elhalil *et al.* (2018) y Suhadolnik *et al.* (2017). En el estudio de degradación de contaminantes emergentes como los fármacos a través de procesos basados en TiO_2/UV , la amoxicilina es uno de los destacados (Li *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2014) debido a su uso cotidiano como antibiótico en humanos y su persistencia en aguas residuales.

Típicamente, los procesos de fotocatalisis heterogénea se distinguen entre tecnologías basadas en el uso de lámparas y tecnologías basadas en el uso de radiación solar para la generación de luz UV. Blanco *et al.* (2001a) observan que el uso de las primeras ofrece disponibilidad plena para su uso, mayor eficiencia debido a mayor concentración de luz y una sencillez notable.

La disposición del catalizador en el agua a tratar puede ser en suspensión o soportado. El catalizador en suspensión presenta mayor superficie de contacto disponible si se compara con el catalizador soportado (Gumy *et al.*, 2006).

En la tabla 2.2 se incluye una relación de las principales ventajas e inconvenientes que presenta el proceso de fotocatalisis mediante TiO_2/UV .

*Tabla 2.2. Comparativa entre los principales atributos e inconvenientes de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como fotocatalizador (¹Blanco *et al.*, 2001; ²Hsiung *et al.*, 2016; ³Khaoulani, *et al.*, 2015; ⁴Salgado *et al.*, 2015).*

Ventajas	Desventajas
Nula selectividad del proceso lo cual permite tratar mezclas complejas de contaminantes. ³	Baja eficacia en procesos con uso de luz solar y fotocatalizador soportado. ¹
Buenas propiedades del TiO_2 . ¹	Técnica muy reciente y poco desarrollada. ¹
Posibilidad de utilización de la radiación solar lo cual le concede un significativo valor ambiental. ⁴	Dificultad de separación del fotocatalizador en suspensión. ²
Fácil disponibilidad del TiO_2 en el mercado.	Elevado coste de implementación real.

2.2.2 Separación del catalizador

Cuando el dióxido de titanio se utiliza en suspensión, su separación posterior favorece el proceso desde un punto de vista económico y ambiental, puesto que ofrece la posibilidad de reutilizar el catalizador en posteriores tratamientos y se evita el vertido de nano partículas al cauce.

A la hora de separar el catalizador no soportado, la sedimentación es la forma más sencilla, aunque lógicamente, esta tiene relación con el tamaño de partícula (Hsiung *et al.*, 2016).

La coagulación (fenómeno mediante el cual se produce la desestabilización de las partículas muy pequeñas en suspensión) y la floculación (proceso que consiste en la aglomeración de partículas desestabilizadas para formar partículas más grandes) son métodos que se utilizan para favorecer la sedimentación y así facilitar la separación del TiO_2 .

La idoneidad de los tratamientos de coagulación-floculación-sedimentación (CFD) se comprueba a través de ensayos a escala laboratorio (Jar-test), donde la turbidez del sobrenadante indica la presencia o no de TiO_2 en este (Barrenechea, 2004).

2.3 Diseño de reactores para fotocatalisis

2.3.1 Fundamentos de diseño de reactores fotocatalíticos

Existen varios factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico debido a que la necesidad de utilizar un catalizador sólido que luego hay que separar complica el sistema. Además de conseguir un buen contacto entre reactivos y catalizador, es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del mismo a la luz útil del proceso, considerando los parámetros convencionales tales como mezclado, material del reactor, volumen del reactor, etc.

Una de las primeras decisiones a tomar es si se quiere trabajar con luz concentrada o no, ya que los sistemas de concentración presentan la ventaja de tener un área de reactor mucho menor. Pero, tal y como justifica Blanco *et al.* (2001a), los sistemas de concentración lumínica no permiten aprovechar la luz solar y tienen mayor coste.

Un parámetro relevante a conocer a la hora de diseñar la instalación es el tiempo de retención hidráulico (TRH), el cual indica el tiempo necesario que debe permanecer en el reactor el agua a tratar mediante TiO_2/UV . La ec. 2.3 relaciona el caudal a tratar con el TRH, es decir, indica el tiempo necesario para conseguir la degradación de una sustancia concreta, de donde se obtiene el volumen del reactor necesario.

$$TRH(h) = \frac{Volumen(m^3)}{Caudal \left(\frac{m^3}{día} \right) \times \frac{1}{24} \left(\frac{día}{h} \right)} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

2.3.2 Selección del material

A la hora diseñar un reactor fotocatalítico la elección del material de construcción resulta clave. Debe atender a la necesidad de explotar el máximo de luz UV emitida desde la lámpara que albergan en su interior. Esto es posible mediante la elección un material que tenga la capacidad de reflejar el máximo porcentaje de luz UV que recibe a través del agua que se trata en el reactor (Braustein *et al.*, 2008).

En la figura 2.3 se observa la reflectancia de un espectro amplio de la luz en función de varios materiales como el aluminio, plata, oro, etc. Deben presentar buenas características frente a la abrasión y agentes externos para no perder poder reflectante (Blanco *et al.*, 2001a).

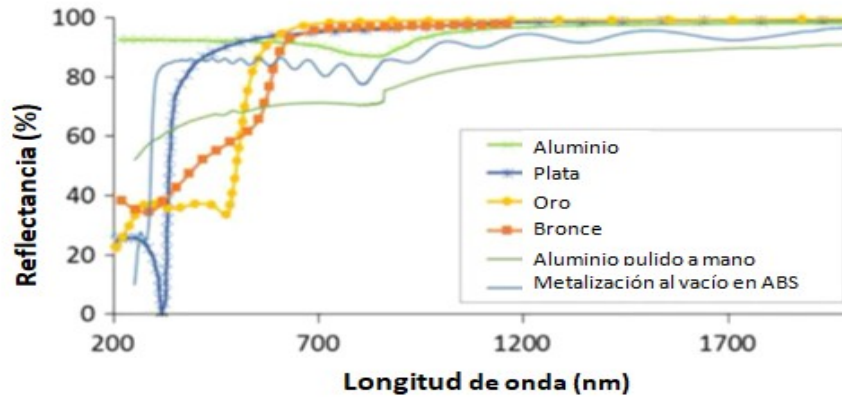


Figura 2.3. Espectro de reflectancia estándar para varios materiales (Shanks et al., 2016).

2.3.3 Modelización cinética de contaminantes mediante fotocátalisis

A través de la modelización cinética de la degradación de un contaminante, como puede ser la cafeína, se puede dimensionar un reactor, es decir, obtener el volumen necesario del reactor y los vatios que necesitan generar las lámparas de su interior para poder degradar el contaminante adecuadamente.

La ecuación más sencilla y utilizada para llevar a cabo el modelado cinético de la eliminación de contaminantes en aguas mediante fotocátalisis con TiO_2/UV , es la de Langmuir-Hinshelwood (L-H), cuya expresión se muestra mediante la ec. 2.4 (Blanco et al., 2001b; Kumar et al., 2008; Escuadra, 2018).

$$C_i = C_{i-1} - \frac{kC}{1/K+C} \cdot (t_i - t_{i-1}) \quad \text{Ecuación 2.4}$$

donde:

C es la concentración del sustrato (M) a un tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

K es la constante de adsorción de Langmuir-Hinshelwood ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)⁻¹.

k es la constante de velocidad de la reacción superficial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Cuando la concentración es igual a $1/K$, la velocidad es $0.5\cdot k_{\text{max}}$. Es decir, K es la inversa de la concentración a la cual la velocidad de la reacción es la mitad de la velocidad máxima.

En dicha expresión (ec. 2.4), la constante cinética k, se relaciona con la intensidad de radiación aplicada (Anexo I), expresada en $\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$, mediante la ecuación 2.5 (Escuadra, 2018).

$$k = k_{I\text{max}} \cdot \frac{I}{K_I + I} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

donde:

k_{imax} es la constante de velocidad máxima ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) de degradación de contaminante.

K_i es la intensidad ($\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$) a la cual la velocidad de la constante cinética es la mitad de la máxima.

I es la intensidad de radiación aplicada en el tratamiento considerando el volumen de agua tratado ($\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$).

3 Materiales y método experimental

3.1 Muestras

En el transcurso de la realización de experimentos para esta investigación se utilizan 3 matrices distintas de agua, cuyos parámetros físico-químicos se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Tipos de muestras de agua y parámetros de caracterización.

Parámetros	Agua destilada (AD)	Agua de abastecimiento de Tudela (AG)	Agua de Salida de la EDAR de Tudela (AS)
pH	6,77 -7,7	6,96-7,46	7,51-7,64
Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1,7- 18,3	636-762	2240-2890
Turbidez (NTU)	0,2-0,5	0,3-0,9	6,2-12,6
Temperatura (°C)	15,1-19,7	14,9-16,2	15,1-16,1

La muestra de salida de la EDAR se toma a la salida de la decantación secundaria, en las instalaciones de la depuradora de Tudela (Navarra). La figura 3.1 muestra de manera esquemática, la línea de agua de dicha EDAR.

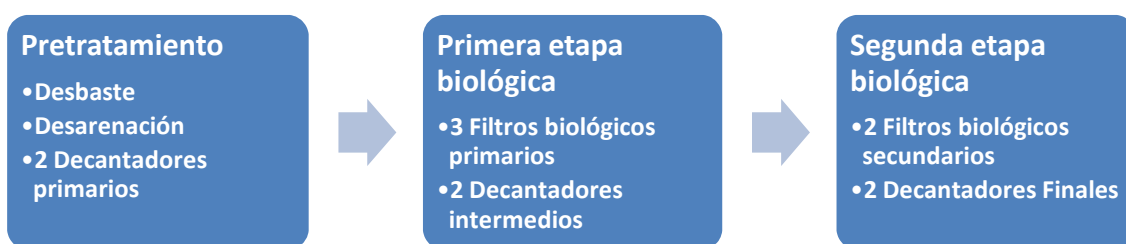


Figura 3.1 Esquema de las etapas y procesos que componen la línea de aguas de la EDAR de Tudela.

3.2 Métodos analíticos

En la tabla 3.2 se incluyen los parámetros físico-químicos que se han medido a lo largo de la experimentación, métodos y equipos usados para ello. En el Anexo II se incluyen las rectas de calibrado realizadas para llevar a cabo la medida de algunos de ellos.

Tabla 3.2 .Parámetros físico-químicos y metodología analítica.

Parámetro	Método	Instrumentación	Rango	Error
pH	4500-HB Standard Methods	pH-metro Criso-Basic20	(-2) - 16	±0,02
Temperatura		Termómetro MultiThermometer	(-50°C) - 300°C	
Conductividad	UNE-EN ISO 2788	Conductímetro HannaInstrumentns HI9033	0,0-19999 ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	±0,2 ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Turbidez (como medida indirecta del TiO₂)	UNE-EN ISO 7027	Turbidímetro	0-1000	2%
		HACH	1000-4000	5%
		2100AN IS	4000-10000	10%
Concentración de cafeína		Espectrofotómetro HELIOS UV-VIS ThermoSpectronic		
Concentración de ácido salicílico		Espectrofotómetro HELIOS UV-VIS ThermoSpectronic		
Concentración de 2,3 DHBA		Espectrofotómetro HELIOS UV-VIS ThermoSpectronic		
Concentración de 2,5 DHBA		Espectrofotómetro HELIOS UV-VIS ThermoSpectronic		
Concentración de amoxicilina	PT109 (Procedimiento interno)	HPLC (Nasertic)		

3.3 Productos químicos

La tabla 3.3 presenta los reactivos que han sido utilizados en este trabajo.

Tabla 3.3. Reactivos empleados.

Reactivo	Marca	Calidad	Observaciones
Ácido salicílico	Panreac	Calidad análisis	Sólido
2,3 DHBA	TCI	Calidad análisis	Sólido
2,5 DHBA	TCI	Calidad análisis	Sólido
Cafeína	Panreac	Calidad análisis	Sólido
Amoxicilina	Laboratorio Reig Jofré SA	Producto comercial farmacéutico	Comprimido sólido (1 g de amoxicilina)
Dióxido de Titanio	Levenger FN2	84% anatasa 7% rutilo	Suspensión acuosa 100-150 g·L ⁻¹

3.4 Instalaciones

3.4.1 Instalaciones a escala laboratorio

3.4.1.1 *Reactor de vidrio borosilicato (Pyrex®)*

El reactor de vidrio borosilicato utilizado, cuyas dimensiones son $\varnothing_{\text{int}}=50\text{mm}$ y $L=190\text{mm}$, está fabricado por la marca Pyrex. La abertura superior es esmerilada de tal forma que se crea un sello hermético en el reactor cuando se introduce la camisa protectora de la lámpara. Se utiliza como fuente de radiación una lámpara UVC (254,4nm) de la marca Italquartz® cuyo modelo es GRE UV 17F WATT 17 VOLT 230 N°0308 COD 87L015IS.

En la figura 3.3 se observa el montaje completo de la instalación en el que se suele tratar un volumen de 330 mL por cada ensayo realizado, con agitación magnética. El montaje para el tratamiento se detalla en el Anexo III.

3.4.1.2 *Cámara solar*

Se utiliza como reactor un vaso de precipitados y como fuente de irradiación una cámara solar Atlas Suntest CPS+/XLS+® con una lámpara de Xenón que emite luz a una longitud de onda entre 290 y 800 nm. Las especificaciones técnicas del equipo se recogen en el Anexo III.

En la figura 3.3 se puede observar el equipo en el que se suele tratar un volumen de 100 mL por cada vaso utilizado agitado mediante agitación magnética.

3.4.1.3 *Jar-Test*

Para el estudio de separación del catalizador mediante la técnica coagulación-floculación-decantación (CFD) se utiliza la agitación controlada mediante el equipo Jar-Test de la marca SBS® y modelo EFC-4.

En la figura 3.3 se puede observar el equipo con el que se realizan los ensayos de CFD y la disposición de los vasos de precipitados, así como de las palas agitadoras que se pueden subir y bajar.

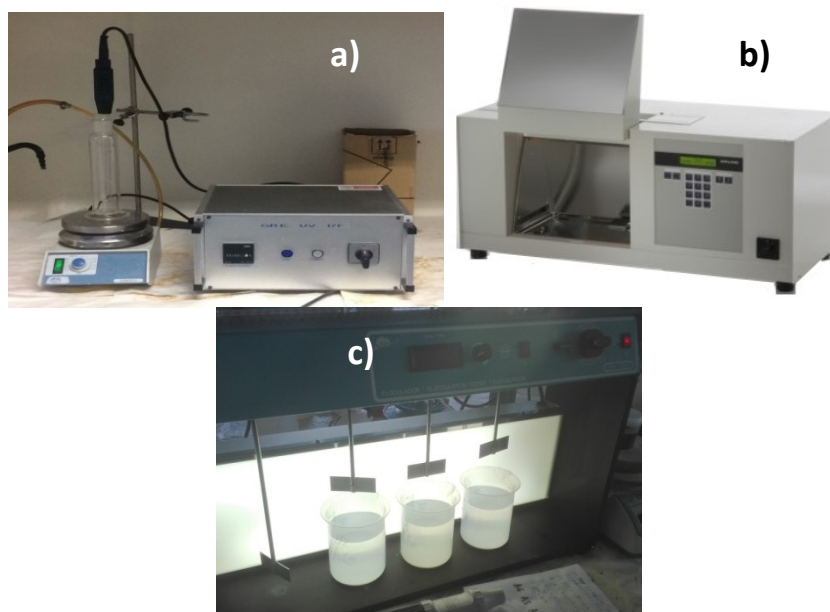


Figura 3.3. Montaje completo de la instalaciones usadas a escala laboratorio. (Reactor de pyrex (a), cámara solar (b), Jar-Test (c)).

3.4.2 Instalación a escala piloto

Se utiliza un reactor cilíndrico de aluminio ubicado en la EDAR de Tudela cuyo montaje, junto con las características de la fuente de radiación se detallan en el Anexo III. Las dimensiones que tiene son $\varnothing_{int}=13\text{cm}$, $\varnothing_{ext}=13,5\text{cm}$ y $L=190\text{cm}$. En la figura 3.4 se puede observar el equipo que trata un volumen de 17 L. Cada carga se introduce manualmente, al igual que la fuente de radiación (fluorescente UVA 40W de Sylvania[®]), se emplea un fluorescente de luz UVA (330-390nm). El agua se agita con aireación desde la base del reactor.

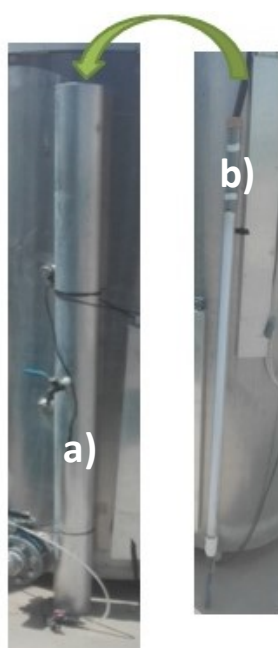


Figura 3.4. Montaje del reactor fotocatalítico de 17L agitado mediante aireación a escala piloto (Tubo de aluminio (a), fluorescente UVA (b)).

Este reactor a escala piloto fue diseñado a partir de experimentos previos realizados por el grupo de investigación (Escuadra 2018), resumidos en el Anexo I.

3.5 Descripción de procedimientos experimentales

3.5.1 Aplicación de procesos fotocatalíticos

En los experimentos realizados en los reactores a escala laboratorio y piloto se procede tal y como se indica en la figura 3.5.

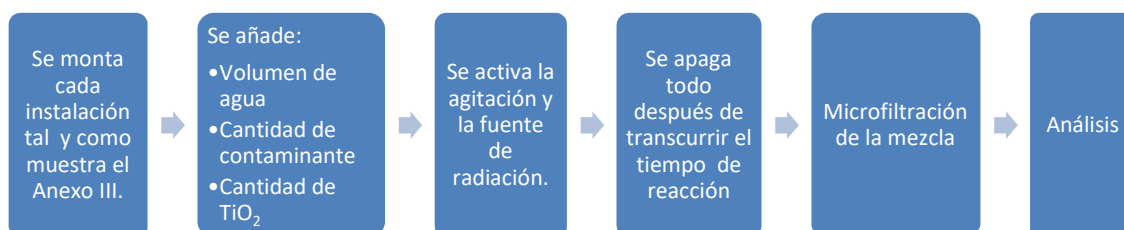


Figura 3.5. Procedimiento en los reactores a escala laboratorio y piloto.

3.5.2 Separación del dióxido de titanio

En los experimentos realizados para separar dióxido de titanio, se diferencian los procedimientos que se llevan a cabo mediante:

1. **Decantación:** se mezcla en un vaso de precipitados el volumen equivalente de TiO_2 con agua para conseguir una concentración interesada. Se realiza una homogenización mediante la agitación enérgica con una varilla durante 15 segundos y se deja decantar durante al menos 80 minutos
2. **Coagulación-Floculación-Decantación (CFD):** se añade en un vaso de precipitados el volumen equivalente de TiO_2 al agua para conseguir una concentración interesada. Se introduce la pala del Jar-Test en el vaso de precipitados y este se pone en marcha a 200 rpm durante 2 minutos (coagulación). Una vez transcurridos los 2 minutos se pasa inmediatamente a la etapa de floculación durante un período comprendido entre los 8 y los 30 minutos a una velocidad comprendida entre las 30 y 40 rpm. Transcurrida la etapa de floculación se apaga el Jar-Test y se deja decantar la mezcla, durante al menos 60 minutos.

Se realiza el seguimiento de decantación del TiO_2 mediante el análisis de clarificación de la muestra. Esto se realiza a través de la medición de la turbidez, que indica la concentración de TiO_2 en el sobrenadante.

3.6 Descripción del procedimiento de diseño de la planta de tratamiento a escala semi-industrial

Se realiza el diseño de una planta para la degradación de amoxicilina de un caudal semi-industrial mediante el tratamiento TiO_2 /UV procediendo de la siguiente manera:

- Se seleccionan los procesos que componen el tratamiento: oxidación con TiO_2 /UV y clarificación del agua. Se estudian a escala de laboratorio la oxidación de distintas sustancias (cafeína y ácido salicílico) y se realizan ensayos de clarificación. Estos ensayos permiten seleccionar las condiciones de operación.
- Se verifica la eficacia del proceso a escala piloto en la eliminación de cafeína y su comportamiento con la eliminación de amoxicilina. A raíz de esta comparación se determina el TRH que necesita la amoxicilina para alcanzar una degradación adecuada.
- Se selecciona el material más adecuado en la construcción de reactores basados en la bibliografía.
- Se establece el caudal de diseño de la planta a escala semi-industrial y se dimensiona el volumen del reactor para la eliminación de un 99% de amoxicilina.
- Se establece el modo de operación (continuo/discontinuo).
- Se realiza la configuración final de la planta de tratamiento a escala semi-industrial para la clarificación del efluente y la reutilización del TiO_2 para el caudal de diseño y modo de operación dados.
- Se amplía el estudio creando una hoja de cálculo que permite el diseño de cualquier instalación similar, modificando el caudal a tratar, la sustancia a eliminar y modo de operación.
- Se valora la viabilidad técnico-económica del proyecto.

4 Resultados y discusión

4.1 Identificación de radicales hidroxilo en el tratamiento TiO₂/UV

La cafeína se emplea como sustancia modelo para avalar la generación de radicales OH, es decir, el descenso de su concentración indica generación de radicales OH.

Se parte de una concentración inicial de 47,5 mg·L⁻¹ de cafeína en agua de abastecimiento a temperatura ambiente (Apartado 3.1). Se realizan los ensayos según la metodología del Apartado 3.5.1. En la figura 4.1 se observan los resultados de concentración (mg·L⁻¹) de cafeína y de degradación (%) durante 4 horas que se obtienen para el tratamiento realizado en la cámara solar con una concentración de TiO₂ igual a 0,8 g·L⁻¹ (Peralta *et al.*, 2014).

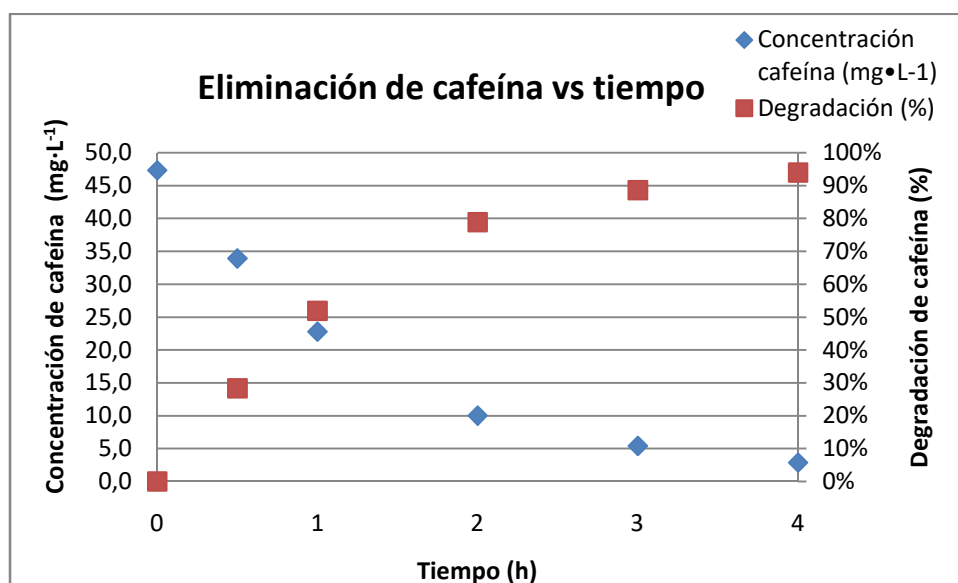


Figura 4.1. Resultados de la degradación de cafeína mediante tratamiento TiO₂/UV. Ensayos realizados en la cámara solar.

En la figura 4.1 se observa que la concentración de la cafeína disminuye llegando a alcanzar un 94% de degradación tras cuatro horas de tratamiento. De esto **se puede deducir que se generan radicales hidroxilo mediante el tratamiento con TiO₂/UV de cafeína (Elhalil *et al.*, 2018)**. Se observa que la cafeína se degrada mediante fotocatalisis con TiO₂, resultados que concuerdan con otros estudios realizados anteriormente (Elhalil *et al.*, 2018).

Se utiliza ácido salicílico y sus subproductos de degradación (2,3 DHBA y 2,5 DHBA), para verificar también la bondad del tratamiento TiO₂/UV.

Se parte de una concentración inicial de 8x10⁻⁴ M de ácido salicílico en agua destilada a temperatura ambiente (Apartado 3.1). Se realizan los ensayos según la metodología del Apartado 3.5.1. Los ensayos se realizan en el reactor de pyrex con una concentración de TiO₂ de 0,3 g·L⁻¹. En la figura 4.2 se observan los resultados de concentración (mM) de ácido salicílico (SA), 2,3 DHBA y 2,5 DHBA obtenidos.

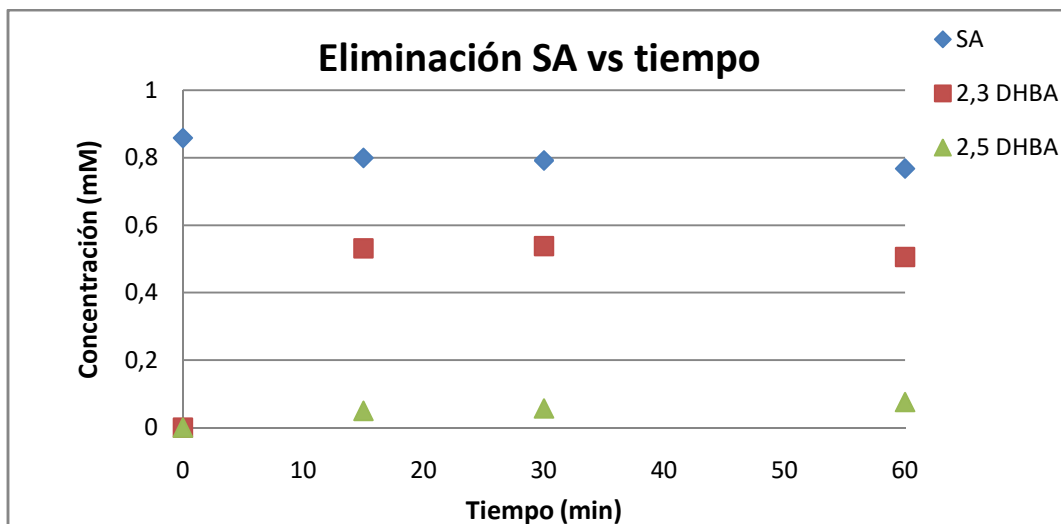


Figura 4.2. Resultados de la degradación de SA y formación de subproductos mediante tratamiento TiO_2/UV . Ensayos realizados en reactor pyrex.

Tal y como se percibe en la figura 4.2, la concentración de ácido salicílico va disminuyendo ligeramente con el tratamiento. El 2,3 DHBA alcanza el máximo de concentración a los 15 minutos, tal y como observan Peralta *et al.* (2014). Además la concentración de 2,5 DHBA aumenta con el transcurso del tiempo pero el cambio es muy poco notable. Por lo que **se puede determinar que genera radicales hidroxilo capaces de descomponer ácido salicílico el tratamiento TiO_2/UV en estas condiciones formando 2,3 DHBA**, tal y como postulan Peralta *et al.* (2014).

4.2 Cuantificación de radicales hidroxilo en el tratamiento TiO_2/UV

Para llevar a cabo la cuantificación de radicales hidroxilo, se sigue el procedimiento desarrollado por Peralta *et al.* (2014) y descrito en el Apartado 2.2.1.

Se parte de una concentración inicial de 8×10^{-4} M de ácido salicílico en agua destilada a temperatura ambiente (Apartados 3.1 y 3.5.1). Se somete a tratamiento con $0,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 en el reactor de pyrex. Durante la experimentación se mide la absorbancia de la muestra a 290, 310 y 330nm.

Los resultados de absorbancia obtenidos a lo largo del tiempo se observan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados de absorbancia a 290, 310 y 330nm durante el tratamiento.

Absorbancia de la mezcla a tiempo t	Tiempo 0 minutos	Tiempo 15 minutos	Tiempo 30 minutos	Tiempo 60 minutos
A1(t) 290nm	2,371	2,215	2,195	2,132
A2(t) 310nm	1,915	1,555	1,573	1,484
A3(t) 330nm	0,128	0,284	0,304	0,357

En consecuencia, por aplicación de la ecuación 2.2, la matriz resultante es la siguiente:

$$\begin{pmatrix} 2686,2 & 1664,3 & 887,95 \\ 2281 & 2756,8 & 2611,6 \\ 211,7 & 1333,2 & 3126,1 \end{pmatrix}$$

En la tabla 4.2 se observan los resultados de concentración (M) de cada compuesto a lo largo de 60 minutos en el reactor de pyrex.

Tabla 4.2. Resultados de concentración (M) de ácido salicílico (SA), 2,3 DHBA y 2,5 DHBA que se obtienen tras aplicar el método propuesto por Peralta et al. (2014).

Concentración de la mezcla (M) a tiempo t	Tiempo 0 minutos	Tiempo 15 minutos	Tiempo 30 minutos	Tiempo 60 minutos
SA (t)	9,39E-04	1,13E-03	1,10E-03	9,88E-04
2,3-DHBA (t)	-1,02E-04	-6,40E-04	-6,05E-04	-2,34E-04
2,5-DHBA (t)	2,09E-05	2,88E-04	2,81E-04	1,01E-04

Los resultados que se obtienen en la tabla 4.2 a raíz de la tabla 4.1 (absorbancia de la mezcla a tres longitudes de onda) no concuerdan con lo que proponen Peralta *et al.* (2014). Se observa que la concentración que se calcula del 2,3 DHBA es negativa, cosa que no es posible. **Se deduce que el método matemático propuesto por Peralta *et al.* (2014) para transformar la absorbancia de la mezcla en concentraciones de los distintos compuestos no es correcto.**

Conversaciones personales mantenidas con el profesor **Dr. Felipe Pétriz Calvo**, catedrático de la Universidad de Zaragoza, avalan este hecho, asociando el error a la imposibilidad de establecer ecuaciones linealmente independientes para componer la matriz 3x3 de las ecuaciones 2.1 y 2.2.

La consideración de las ecuaciones 2.1 y 2.2 (análogas a las ecuaciones 1.6 e 1.7 del Anexo II) presenta discrepancias importantes en las rectas de calibrado obtenidas para el 2,3 DHBA y para todos los compuestos a 310nm, es decir, en la segunda fila y la segunda columna de la matriz 3x3.

Comprobando que las matrices consideradas en las dos expresiones son correctas (una inversa de la otra), se concluye la desestimación de la segunda fila (310 nm) y la segunda columna (2,3 DHBA) debido a que se tienen que considerar mínimas las contribuciones de absorbancia a 310 nm de SA y 2,5 DHBA para poder establecer ecuaciones linealmente independientes.

Pero tal y como se observa en la figura 2.2 a 310 nm, las contribuciones de absorbancia del SA y del 2,5 DHBA son prácticamente iguales que la del 2,3 DHBA y por lo tanto esto impide el establecimiento de ecuaciones linealmente independientes.

De esta justificación se obtiene que **no se pueda considerar el método como válido para cuantificar radicales OH** dado que se logra otra matriz distinta con ecuaciones linealmente independientes (ecuación 4.1) a la que se recoge en las ecuaciones 2.1 y 2.2 de Peralta *et al.* (2014).

$$\begin{pmatrix} [X] (t) \\ [Z] (t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2686,2 & 887,95 \\ 211,7 & 3126,1 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} A_1 (t) \\ A_3 (t) \end{pmatrix} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

4.3 Estudio de influencia de la concentración de TiO₂ en el tratamiento fotocatalítico

Se parte de una concentración inicial de 42,5 mg·L⁻¹ de cafeína en agua destilada a temperatura ambiente y se trata durante 30 minutos mediante TiO₂/UV en el reactor de pyrex usando diferentes concentraciones de TiO₂ (Apartados 3.1 y 3.5.1). En la figura 4.3 se observan los resultados obtenidos de degradación de cafeína (%) a las diferentes concentraciones de TiO₂.

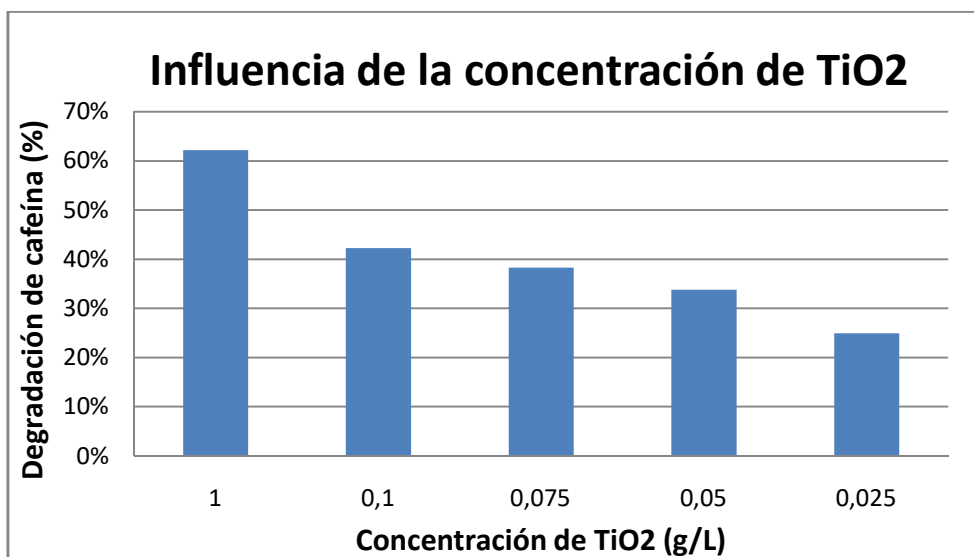


Figura 4.3. Resultado de la degradación de cafeína tras el tratamiento UV/TiO₂, utilizando diferentes dosis de catalizador.

En la figura 4.3 se observa que conforme aumenta la concentración de catalizador en el rango estudiado se incrementa la degradación de cafeína. Por lo que según se puede deducir en la figura 4.3, **la concentración de TiO₂ idónea de las probadas en estos ensayos para el tratamiento es 1 g·L⁻¹**, resultado que coincide con lo que propone Blanco *et al.* (2001). Estos resultados coinciden con los que obtiene Escudra (2018), que además añade que a concentraciones superiores de 1 g·L⁻¹ de TiO₂ no se obtiene más degradación, puesto que las partículas interfieren con el haz de luz, generando campos de sombra y reduciendo incluso la eficacia del tratamiento.

4.4 Estudio de clarificación del agua con TiO₂

4.4.1 Resultados relativos a la decantación

La separación de TiO₂ suspendido en el agua tratada es uno de los principales inconvenientes en el uso este tipo de catalizadores (Apartado 2.2.2). Para ello se realizan pruebas con distintos tipos de aguas (AD = agua destilada y AG = agua de abastecimiento y AS = agua de salida) y concentración de TiO₂ (Apartados 3.1 y 3.5.2) en los que se deja decantar la mezcla (TiO₂ y agua) en un vaso de precipitados sin ningún tipo de pre tratamiento. Los datos de turbidez inicial de cada muestra con TiO₂ se recogen en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Turbidez a tiempo cero de las muestras objeto de estudio.

Muestra	Concentración de TiO ₂ (g·L ⁻¹)	Turbidez (NTU)
AD	1	6035,6
AD	0,2	1150,6
AG	1	5981,9
AG	0,2	1217,3
AS	1	6587,7

En la figura 4.4 se observa el descenso de la turbidez de las matrices estudiadas en un rango de 20 a 80 minutos a partir del comienzo de la decantación, tanto los datos iniciales de las aguas utilizadas como los resultados vienen detallados en el Anexo IV.

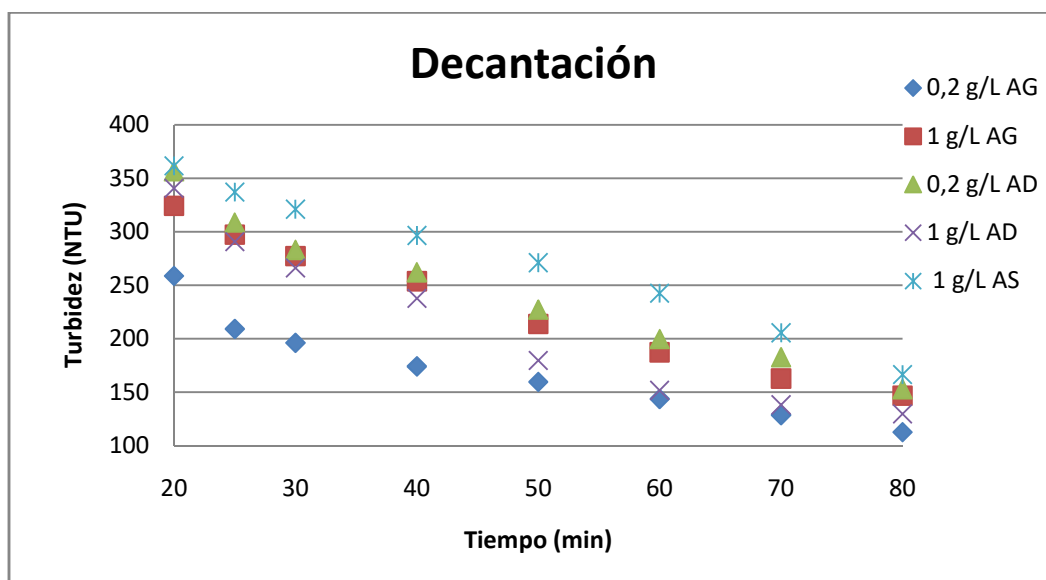


Figura 4.4. Evolución de la turbidez de cada matriz estudiada (AD, AG, AS) con distintas concentraciones de TiO₂ (0,2 y 1 g·L⁻¹) en un rango de 20 a 80 minutos.

Los resultados en concentración final ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de TiO_2 en el sobrenadante calculado a partir de la turbidez (ver Anexo IV) indican que es prácticamente igual para todos los casos estudiados. Se puede observar en la figura 4.4 que tras 80 minutos de decantación, **la turbidez del TiO_2 en el sobrenadante es similar en todos los casos estudiados, por lo que no depende ni de la concentración de TiO_2 utilizada, ni del tipo de agua sobre el que se ha realizado el ensayo.**

4.4.2 Resultados relativos a la coagulación-floculación-decantación (CFD)

La aplicación de técnicas CFD para separar el TiO_2 en suspensión del agua tras su uso en la reacción busca una separación más eficaz y rápida de ambas fases (Apartado 2.2.2). El pre-tratamiento CFD (Barrenechea, 2004) que se realiza consta de una coagulación (2 minutos a 200 rpm), una floculación (objeto de estudio) y una decantación (60 minutos). Se realizan distintas pruebas en las que se analiza el efecto de la velocidad (30rpm y 40rpm) de la fase de floculación y también se estudian distintos tiempos (8 min y 30 min) de duración para esta misma fase.

Los ensayos se realizan sobre muestras de agua destilada (AD), agua de abastecimiento (AG) y agua de salida de depuradora (AS) a las que se adiciona $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 . La turbidez de las muestras con TiO_2 a tiempo cero se incluye en la tabla 4.4.

En las figuras 4.5 y 4.6 se pueden observar los resultados obtenidos en la etapa de decantación tras la etapa de coagulación-floculación con diferentes tiempos de floculación y diferentes velocidades de agitación. Tanto los datos iniciales de las aguas utilizadas como los resultados vienen detallados en el Anexo IV.

Tabla 4.4. Turbidez a tiempo cero de las muestras objeto de estudio.

Muestra	Concentración de TiO_2 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Turbidez (NTU)
AD	1	6035,644
AG	1	5915,207
AS	1	6589,807

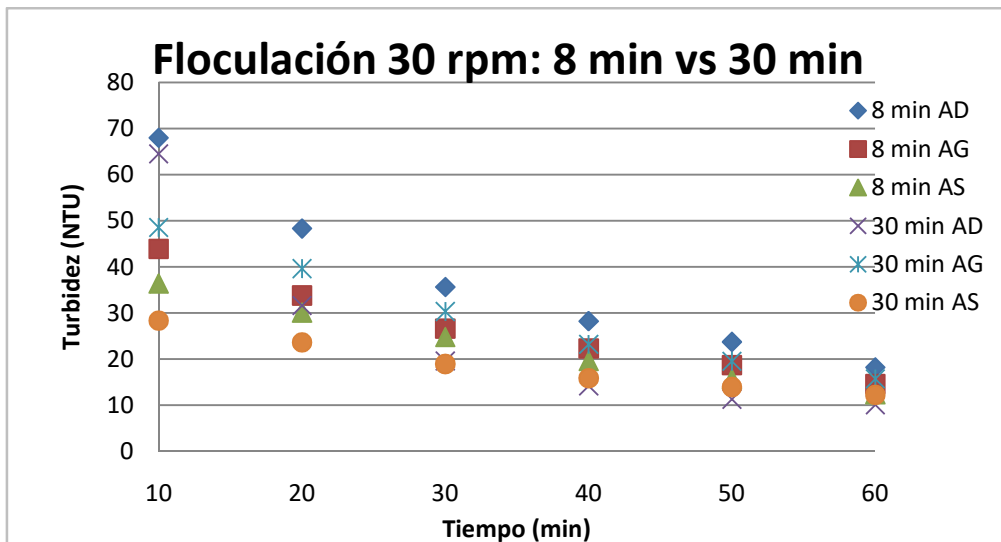


Figura 4.5. Evolución de la turbidez de cada matriz estudiada (AD, AG, AS) con distintos tiempos de floculación a 30 rpm en un rango de 10 a 60 minutos.

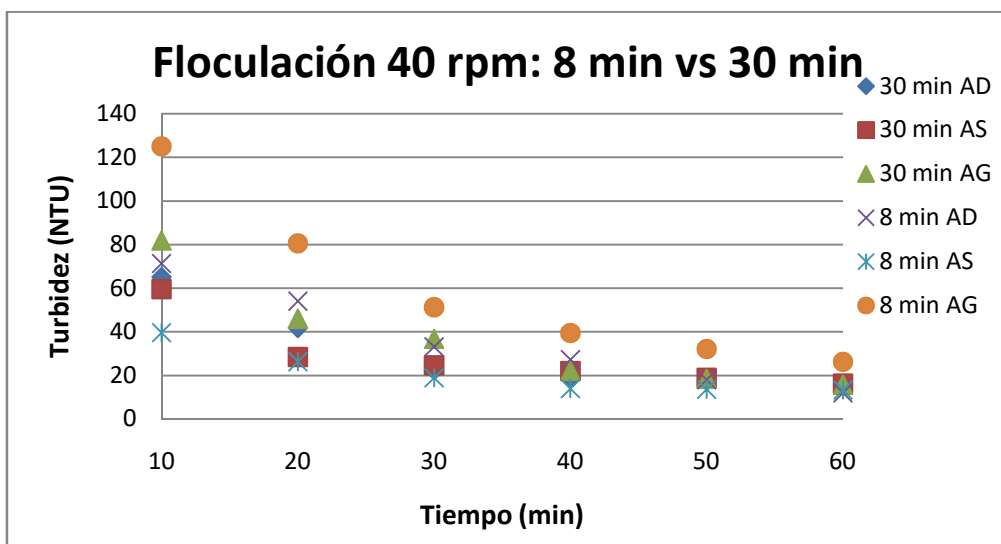


Figura 4.6. Evolución de la turbidez de cada matriz estudiada (AD, AG, AS) con distintos tiempos de floculación a 40 rpm en un rango de 10 a 60 minutos.

De las figuras 4.5 y 4.6 se puede concluir que tras 60 minutos de decantación la turbidez final del sobrenadante en todos los casos estudiados es similar y en consecuencia, **que no influye el tiempo de floculación (entre 8 y 30 minutos) ni el grado de agitación (entre 30 y 40 rpm).**

Comparando estos resultados con los mostrados en la figura 4.4, se observa que la turbidez del sobrenadante es muy inferior cuando se aplica un proceso previo de coagulación-floculación. En consecuencia, **se considera adecuado someter a la muestra a una etapa de coagulación de 2 minutos a 200 rpm y a una floculación de 8 minutos a 30 rpm.**

4.5 Eliminación de cafeína y amoxicilina mediante proceso TiO_2/UV a escala piloto

En la figura 4.7 se observa la degradación (%) de amoxicilina y cafeína conseguida como consecuencia del tratamiento realizado a escala piloto (3.4.2). Se usa $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 y una concentración inicial de $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en ambos compuestos en agua destilada (Apartado 3.1), siguiendo el procedimiento que se explica en el Apartado 3.5.1.

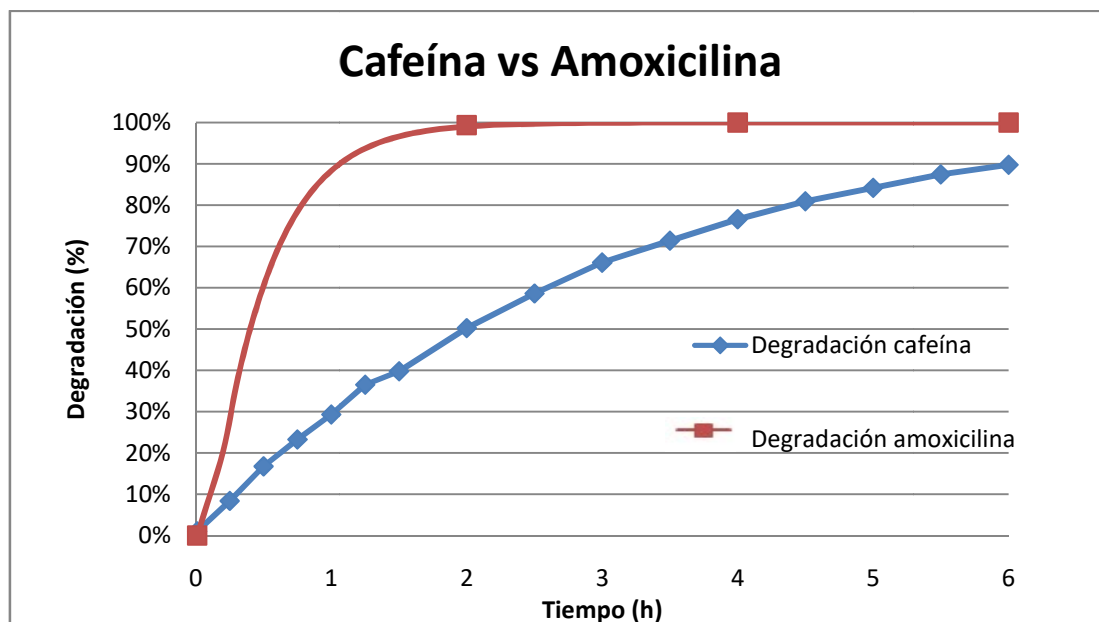


Figura 4.7. Resultados de la degradación de cafeína y amoxicilina mediante tratamiento TiO_2/UV . Ensayos realizados a escala piloto.

En la figura 4.7 se observa que la amoxicilina se degrada mediante tratamiento fotocatalítico con TiO_2 , con unas cinéticas superiores a las de la cafeína. Esto concuerda con los resultados de Dimitrakopoulou *et al.* (2012).

La degradación de la cafeína tras 6 horas de tratamiento no alcanza el 99% que se alcanza con la amoxicilina a las 2 horas de tratamiento. En consecuencia se establece que **el TRH necesario con la potencia específica de iluminación ($\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$) en el reactor para alcanzar un 99% de degradación de amoxicilina es de 2 horas. No existe un umbral de concentración de amoxicilina por debajo del cual no se produce el proceso de eliminación de amoxicilina mediante fotocatalisis. Este tiempo de 2 horas se podría optimizar con nuevos ensayos a tiempos menores, no obstante, se considera un tiempo "razonable" para el tratamiento de una EDAR.**

4.6 Diseño del tratamiento a escala semi-industrial

4.6.1 Diseño del proceso de oxidación fotocatalítica

Se escoge la amoxicilina como modelo de antibiótico a degradar para realizar el diseño del reactor y se parte de los siguientes datos o consideraciones:

- Concentración del contaminante a eliminar = $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Apartado 4.5).
- Dosis de dióxido de titanio = $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Apartado 4.3).
- El tratamiento se realizará en continuo, para ello son necesarias 2 líneas en paralelo. Así se pueden dar simultáneamente la etapa de degradación y de CFD.
- TRH mínimo para degradar la amoxicilina hasta un 99%: 2 horas (Apartado 4.5).
- Relación óptima de $W\cdot\text{L}^{-1}$ del reactor a escala piloto (Apartado 3.4.2): 0,3, dato obtenido en Escudra (2018) (Anexo I).
- Se selecciona el aluminio como material de construcción del reactor por ser el material que más reflectividad aporta (Apartado 2.3.2).
- Se utilizan fluorescentes de 40W de consumo por su fácil disponibilidad en el mercado donde cada uno emite 4,33W (Escudra, 2018) de luz UVA (Apartado 3.4.2)
- El coste es de $0,12438 \frac{\text{€}}{\text{kWh}}$, precio actual establecido por Iberdrola.
- El caudal de agua a tratar de $5,4 \text{ m}^3\cdot\text{día}^{-1}$, es un ejemplo tipo de un caudal semi-industrial (Bedas *et al.*, 2017).

Mediante la ecuación 2.3 se obtiene que el volumen que debe tener el reactor a escala semi-industrial es de **450 litros para realizar el tratamiento durante 2 horas**.

A través de la ecuación 4.2 se calcula que la potencia instalada necesaria para tratar ese volumen total es de 135W.

$$W \text{ necesarios}(W) = 0,3\left(\frac{W}{L}\right) \times \text{Volumen global (L)} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

El **nº de fluorescentes** asociados a la potencia total instalada que se necesita es de **32**, deducidos de la ecuación 4.3.

$$n^{\circ} \text{ fluorescentes} = \frac{W \text{ necesarios (W)}}{W \text{ emite un fluorescente (W)}} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Se propone utilizar **3 reactores cilíndricos de 150 L** que deben contener 10,4 fluorescentes cada uno, es decir, **11 fluorescentes** para poder tratar el volumen global de 450 L cada 2 horas sin carga ni descarga del reactor.

Los fluorescentes están dispuestos de manera concéntrica y sumergidos completamente pero encapsulados en un tubo de pyrex para asegurar la estanqueidad de estos y permitir el paso de la luz UVA. Los fluorescentes están sujetos por soportes en su parte inferior y superior.

En la base del reactor existe una salida controlada por una electroválvula para vaciar por gravedad el reactor tras las 2 horas de tratamiento. La agitación se realiza mediante aire a presión desde la base del reactor y de esta manera se mantiene el oxígeno en saturación, uno de los requisitos para el correcto funcionamiento del proceso (Apartado 2.2.1).

En el Anexo IV viene recogida una hoja de cálculo (Excel[®]) creada para poder realizar el diseño y dimensionamiento de una instalación a escala semi-industrial, **para el tratamiento de cualquier caudal de agua y sustancia a eliminar.**

4.6.2 Diseño completo de la planta de tratamiento

Una vez se diseña el reactor, emerge la necesidad de separar el agua tratada del TiO₂ (Apartado 2.2.2). Se propone el desarrollo de un proceso que concilie el tratamiento continuo de agua y la separación del TiO₂ dentro del proceso, siguiendo el procedimiento del Apartado 3.6.

En el diseño de una planta que dé cabida a estas premisas se parte de un caudal de diseño de 5,4 m³/día de un agua contaminada con amoxicilina, teniendo en cuenta que:

- Se diseñan 3 reactores fotocatalíticos para tratar amoxicilina en los que se tratan 150 L en cada uno y contienen 11 fluorescentes, se usan los mismos fluorescentes que los empleados a escala piloto (Apartado 3.4.2).
- El TRH seleccionado para obtener una degradación del 99% de amoxicilina es de 2 horas (Apartado 4.5).
- Se usa una concentración de 1 g·L⁻¹ de TiO₂ en los 450 L que se tratan cada 2 horas (Apartado 4.3).
- Para separar el TiO₂ del agua tratada se propone un pre tratamiento CFD de 2 minutos a 200 rpm y después 8 min a 30 rpm previos a los 60 minutos de decantación (Apartado 4.4.2).
- Además de los 3 reactores se propone un decantador de 450L equipado con un sistema de mezcla que permite:
 - Realizar la mezcla agua a tratar + TiO₂ previa a los reactores.
 - Realizar el tratamiento CFD.
- Existe una bomba de desplazamiento volumétrico de 1 kW (Q≈5 m³/h) bajo el decantador que transporta la mezcla (TiO₂+ agua a tratar) a los reactores.
- El decantador tiene un agitador con unas palas similares al del Jar-Test pero a escala semi-industrial y un variador de frecuencia para realizar el pre tratamiento CFD a distintas velocidades. La forma del decantador es cónica para favorecer la acumulación de TiO₂ y tiene una deflectora que vacía el sobrenadante sin crear turbulencias en el decantado.
- Los reactores se elevan gracias a una estructura; esto permite descargar el agua tratada por gravedad al decantador y evitar bombeos.
- Un sistema de microfiltración permite eliminar restos TiO₂ del efluente tratado. No es objeto de este diseño ya que existen otros diseños en el mercado que se ajustan a estas necesidades.

- Existe un sistema de automatización y control de la planta que permite trabajar de manera secuencial.

En la figura 4.10 se observa un esquema de la planta propuesta. El ciclo del agua a través del proceso completo es:

1. Se parte de un decantador vacío que se llena con los 450 litros de agua a tratar durante 2 horas.
2. Se añaden 4,5 L de TiO_2 FN2 de Levenger ($100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y se agita a 200 rpm durante 2 minutos para conseguir una mezcla homogénea, inmediatamente se bombea esta mezcla a los 3 reactores.
3. Se procede al tratamiento mediante TiO_2/UV durante 2 horas de la mezcla.
4. Una vez transcurren las 2 horas del tratamiento se procede a vaciar por gravedad los reactores al decantador.
5. Se separa en el decantador el TiO_2 del agua mediante el pre tratamiento CFD.
6. Se extrae el agua tratada y clarificada (sin TiO_2) lentamente para no crear turbulencias y se hace pasar por un filtro que realice microfiltración.
7. En el decantador quedan los 4,5 L aproximadamente del TiO_2 separado, se llena con agua dispuesta a ser tratada. Se considera una reposición de un 1% de TiO_2 por pérdidas.

Las partes que componen el esquema (figura 4.10) son:

- (Gris): 3 reactores que albergan 11 fluorescentes cada uno en su interior y cuyas dimensiones de los reactores son $\varnothing_{\text{int}}=40 \text{ cm}$, $h=150\text{cm}$ y un volumen de 188,4 L. Están situados 2 metros por encima del decantador gracias a unos soportes.
- (Verde): tuberías para bombear el TiO_2 más el agua del decantador a los reactores.
- (Rojo): bomba de desplazamiento volumétrico (1 kW de potencia y $5 \text{ m}^3/\text{h}$ de caudal) para recircular el agua con TiO_2 desde el decantador a los reactores. Situada justo debajo de la salida inferior del decantador.
- (Magenta): tuberías que conectan los reactores con el decantador para descargar por gravedad el agua tratada con TiO_2 .
- (Amarillo): un decantador de 500L donde se realiza la separación del TiO_2 y cuyas dimensiones $\varnothing_{\text{int}}=100 \text{ cm}$, $h_{\text{total}}=90 \text{ cm}$ y h_2 (altura del cono truncado)= 40 cm. Está situado 80 cm por encima del nivel de tierra.
- (Naranja): tubería del agua a tratar que se vierte en el decantador.
- (Azul marino): filtro donde se realiza la microfiltración del agua tratada. Situado a nivel de tierra para vaciar el decantador por gravedad.
- (Azul cian): tubería de descarga del agua tratada separada del TiO_2 desde el decantador.

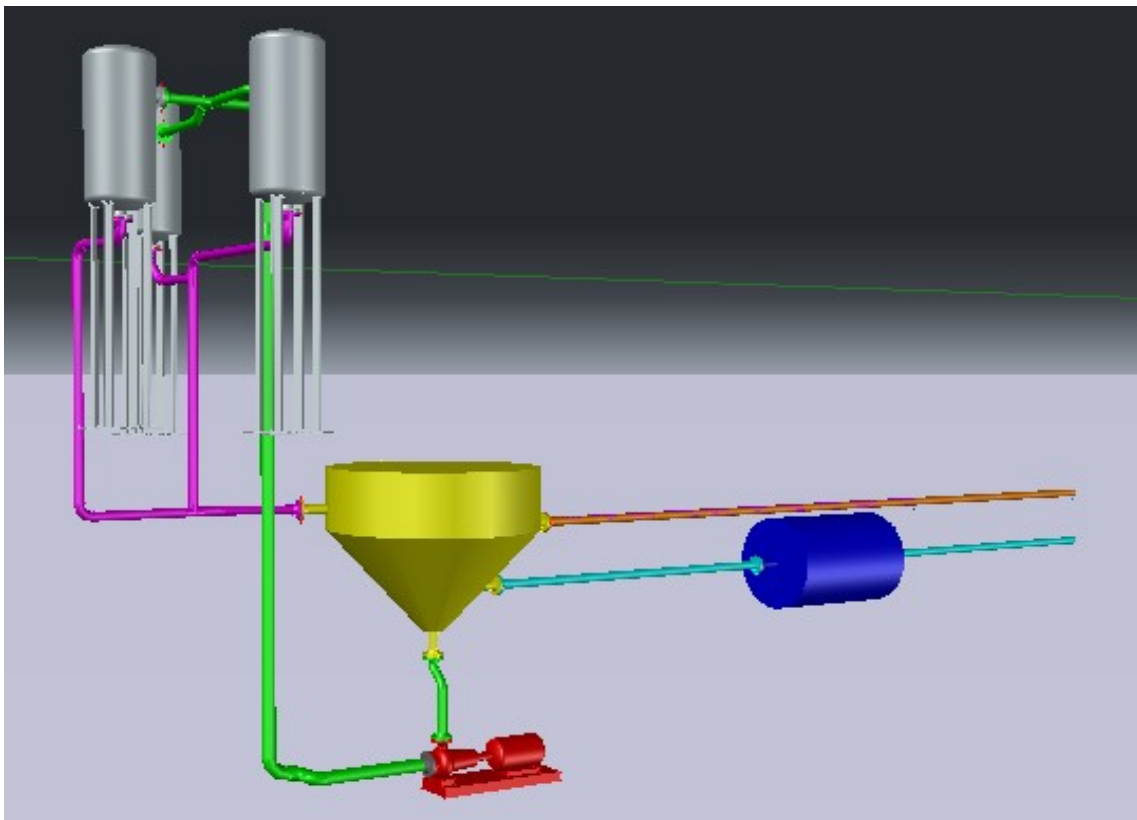
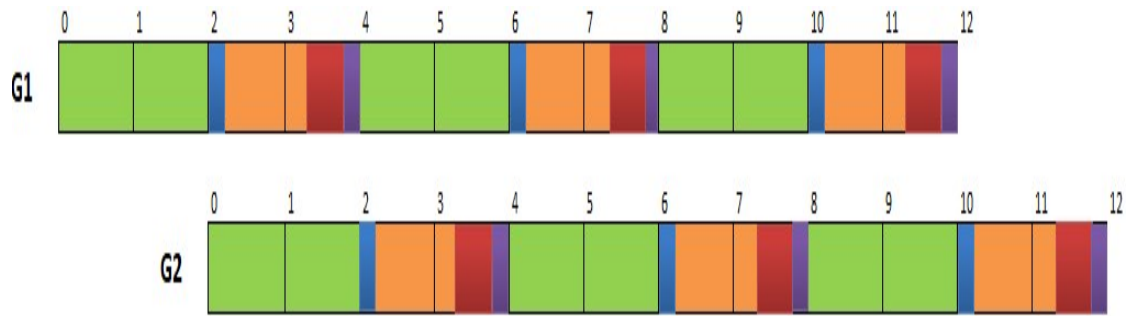


Figura 4.10. Esquema de la planta de tratamiento a escala semi-industrial.

Para poder trabajar en continuo mediante cargas que se realizan en discontinuo con la planta que se muestra en la figura 4.10 se planea secuenciar el tratamiento durante 14 horas.

Para ello se crean 2 grupos idénticos al mostrado en la figura 4.10 que operan tal y como se observa en la figura 4.11. Mientras el grupo 1 (G1) está en la fase de separación del TiO_2 , el grupo 2 (G2) está en la fase de tratamiento y viceversa.



donde:

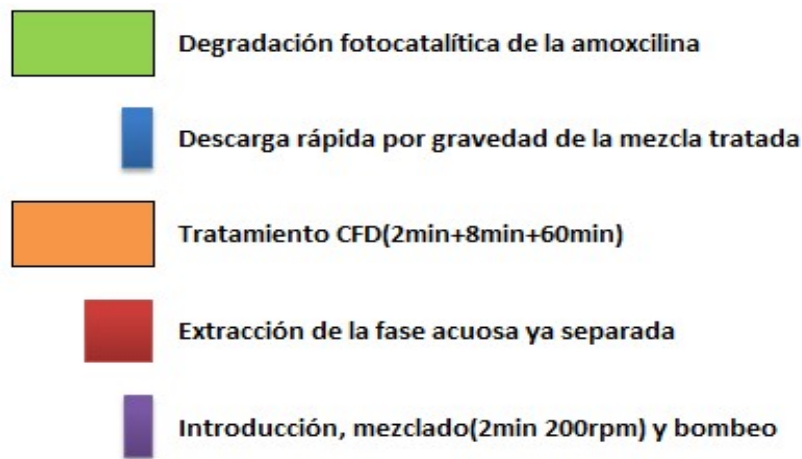


Figura 4.11. Secuenciación de los 2 grupos idénticos durante 14 horas para conseguir un tratamiento continuo del caudal semi-industrial con amoxicilina. Etapas dentro del proceso completo distribuidas en el orden lógico operacional.

De esta manera se consigue tratar 450 L que contienen amoxicilina cada 2 horas sin interrupciones de manera eficaz. Además también supone una separación prácticamente completa del TiO_2 , lo cual permite reutilizar el mismo de manera sucesiva reponiendo el 1% de TiO_2 que se supone como pérdida. Esto, unido a la separación del TiO_2 residual que puede arrastrar el agua tratada mediante microfiltración, confiere un gran valor medio ambiental al proceso.

En conclusión, mediante el esquema de la planta propuesto en la figura 4.10 y la secuenciación que se indica en la figura 4.11 se evita el vertido de nano partículas al cauce, se elimina eficazmente el contaminante seleccionado, se reutiliza el catalizador permitiendo una implementación real del proceso para poder tratar un caudal semi-industrial de $5,4 \text{ m}^3/\text{día}$ de manera continua.

4.7 Cálculo de costes de operación

El **precio del consumo de electricidad** de los 33 fluorescentes cada hora de tratamiento se calcula mediante la ecuación 4.4 y es de **0,164 euros/hora, es decir, 3,936 euros/día.**

$$\text{Coste luz suministrada} \left(\frac{\text{€}}{\text{h}} \right) = W \text{ consumidos}(W) \times 0.12438 \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}} \right) \times \frac{1 \text{kWh}}{100}$$

Ecuación 4.4

Siendo

$$W_{\text{consumidos}}(W) = W \text{ consume un fluorescente}(W) \times n^{\circ} \text{ fluorescentes}$$

El **coste de reposición del TiO₂** que se pierde tras la microfiltración, se calcula mediante la ecuación 4.5 (suponiendo una pérdida por cada ciclo de un 1% del TiO₂) y es de **5,4 $\left(\frac{\text{€}}{\text{día}}\right)$.**

$$\text{Coste reposición} \left(\frac{\text{€}}{\text{día}} \right) = \text{Coste TiO}_2 \left(\frac{\text{€}}{\text{L}} \right) \times \frac{\text{Pérdida TiO}_2(\%)}{100} \times \text{Volumen TiO}_2 \text{ necesario}(L) \times n^{\circ} \text{ ciclos diarios}$$

Ecuación 4.5

Siendo

$$\text{Coste TiO}_2 \left(\frac{\text{€}}{\text{L}} \right) = 10$$

$$\text{Pérdida TiO}_2 = 1\%$$

$$\text{Volumen TiO}_2 \text{ necesario} = 4,5L \text{ (Apartado 4.6)}$$

$$n^{\circ} \text{ ciclos diarios} = 12$$

El coste de bombeo del agua a tratar desde el decantador hacia los reactores se calcula mediante la ecuación 4.5 y es **0,149 $\left(\frac{\text{€}}{\text{día}}\right)$** , esto para cada bomba de 1 kW ($Q \approx 5 \text{ m}^3/\text{h}$), cada una bombea 450L en 6 minutos cada 2 horas.

$$\text{Coste bombeo} \left(\frac{\text{€}}{\text{día}} \right) = \text{tiempo de bombeo} \times n^{\circ} \text{ ciclos} \times \text{potencia bomba}(kW) \times 0.12438 \frac{\text{€}}{\text{kWh}}$$

Ecuación 4.6

$$\text{Tiempo de bombeo} = 0,1 \text{ horas/ciclo}$$

$$n^{\circ} \text{ ciclos diarios} = 12$$

$$\text{Potencia bomba} = 1kW$$

El coste general de las operaciones de la planta de tratamiento es de $1,756 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$ y se calcula mediante la ecuación 4.7.

$$\text{Coste general} \left(\frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Coste reposición} \left(\frac{\text{€}}{\text{día}} \right) + \text{Coste luz suministrada} \left(\frac{\text{€}}{\text{día}} \right) + \text{Coste de bombeo} \left(\frac{\text{€}}{\text{día}} \right)}{\text{Caudal semi industrial} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{día}} \right)}$$

Ecuación 4.7

En conclusión, **el coste es de $1,756\text{€}/\text{m}^3$ tratado**, es más elevado que los de una etapa biológica convencional de una EDAR. Se puede abaratar el coste tratando mayores concentraciones de los contaminantes en caudales menores, es decir, es más barato tratar estos contaminantes en origen que una vez diluidos en el agua de la EDAR.

5 Conclusiones

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

- Los tratamientos basados en TiO_2/UV tienen poder oxidante, es decir, son capaces de generar radicales hidroxilo que oxiden sustancias como la cafeína, el ácido salicílico y la amoxicilina.
- Conforme aumenta el tiempo de tratamiento con TiO_2/UV , disminuye la concentración de ácido salicílico, cafeína y amoxicilina, por lo que la cuantificación de estos compuestos a lo largo del mismo, revelan la generación de radicales hidroxilo.
- La degradación del ácido salicílico mediante TiO_2/UV genera 2,3 DHBA y 2,5 DHBA, por lo que la identificación de estos subproductos se puede utilizar también para verificar la generación de radicales hidroxilo. Sin embargo, el método propuesto por Peralta *et al.* (2014), no permite su cuantificación, fundamentado por razones matemáticas.
- El dióxido de titanio utilizado en suspensión en el proceso fotocatalítico, puede ser separado por decantación, aunque su velocidad de sedimentación es muy reducida. Ésta no depende ni del tipo de agua sobre la que se hace la experimentación ni de su concentración inicial. Tras 80 minutos de decantación, la turbidez del agua es elevada.
- Si se aplica un tratamiento previo a la decantación de coagulación-floculación física sin la adición de reactivos, se consigue clarificar mucho más el agua residual, alcanzando valores de turbidez por debajo de los 20 NTU. La velocidad de agitación y tiempo de floculación utilizados, no influyen sobre la concentración final de dióxido de titanio en el sobrenadante, en el rango estudiado.
- En base a la experimentación se seleccionan las siguientes etapas y procesos y condiciones de operación:
 - Fotocatálisis: $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 , 120 minutos (basado en una degradación de amoxicilina del 99 %).
 - Descarga de los reactores al decantador de agua tratada.
 - Coagulación: agitación 2 minutos a 200 rpm.
 - Floculación: agitación 8 minutos a 30 rpm.
 - Decantación: 60 minutos.
 - Vaciado del decantador de agua tratada.
 - Filtración final del efluente a través de membranas de microfiltración.
 - Llenado del decantador con agua a tratar.
 - Mezclado del agua a tratar con el dióxido de titanio separado.
 - Recirculación del dióxido de titanio.
- Se considera según los resultados de la experimentación que con 2 horas se alcanza un 99% de degradación de amoxicilina. Para obtener el tiempo óptimo de degradación se necesita repetir más experimentación.

- Para llevar a cabo el tratamiento en continuo de $5,4 \text{ m}^3/\text{día}$ de agua residual depurada se propone fabricar 2 grupos secuenciados, mientras uno realiza el tratamiento fotocatalítico el otro realiza la clarificación del agua tratada. Cada grupo cuenta con 3 reactores de 150L, 11 fluorescente UVA por reactor, un decantador provisto de sistema de agitación (que permite realizar la coagulación y floculación previa), situado bajo los reactores, una bomba para recircular el agua del decantador a los reactores y un filtro de microfiltración para quitar posibles restos de TiO_2 .
- La ubicación del decantador a 80 cm y de los reactores a 2 metros sobre el nivel de suelo evita bombeos innecesarios ya que se realiza la descarga por gravedad al decantador del agua tratada en los reactores. El filtro se ubica a nivel de suelo para que en la descarga del decantador no sea necesario ningún bombeo.
- La hoja de cálculo preparada y que se presenta en el Anexo IV posibilita el diseño de una instalación, para cualquier caudal de diseño y cualquier sustancia o grupos de sustancias que se quiera eliminar (en función del tiempo mínimo de irradiación y del caudal que interese tratar).
- La planta diseñada permitiría el tratamiento en continuo del efluente de salida de depuradora para la eliminación de antibióticos, reutilizando el dióxido de titanio en el proceso fotocatalítico, mejorando la calidad del agua de salida de planta y evitando la emisión de nano y micropartículas al medio ambiente, contaminantes potencialmente peligrosas.
- Se estima un coste de unos $1,756 \text{ €/m}^3$ tratado, este coste hace viable su implementación a escala real en una EDAR.

6 Bibliografía

- [1] Barrenechea, A. (2004). *Tratamiento de aguas para consumo humano*. Centro panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Medio Ambiente.
- [2] Basha, S., Barr, C., Keane, D., Nolan, K., Morrissey, A., Oelgemöller, M., & Tobin, J. (2011). On the adsorption/photodegradation of amoxicillin in aqueous solutions by an integrated photocatalytic adsorbent (IPCA): experimental studies and kinetics analysis. <https://doi.org/10.1039/c0pp00368a>
- [3] Bedas, M., Tanguy, G., Dolivet, A., Mejean, S., Gaucheron, F., Garric, G., ... Schuck, P. (2017). Nanofiltration of lactic acid whey prior to spray drying: Scaling up to a semi-industrial scale. *Food Science and Technology*, 355–360.
- [4] Benacherine, M. el mehdi, Debbache, N., Ghoul, I., & Mameri, Y. (2017). Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 335, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.11.008>
- [5] Blanco, J., Malato, S., Estrada, C. A., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001a). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In M. A. Blesa (Ed.). Red CYTED VIII-G.
- [6] Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001b). Purificación de Aguas por Fotocatalisis Heterogénea: Estado del arte. In M. A. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea* (pp. 51–77). CYTED.
- [7] Blanco, J., Malato, S., Peral, J., Sanchez, B., & Cardona, A. I. (2001). Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. In *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea* (pp. 251–252).
- [8] Braustein, H. E., Cretescu, I., Antohi, C., Diaconu, M., & Macoveanu, M. (2008). Enhancement of oxidation processes of cellular microbial substrate, using UV radiation in resonant elliptic cavity. *Revista de Chimie*, 59(5), 601–604.
- [9] Dimitrakopoulou, D., Rethemiotaki, I., Frontistis, Z., Xekoukoulotakis, N. P., Venieri, D., & Mantzavinos, D. (2012). Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 98(1), 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.010>
- [10] Dix, L. M. L., Bel, F. Van, Baerts, W., & Lemmers, P. M. A. (2018). Early Human Development Effects of caffeine on the preterm brain: An observational study, 120(February), 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.earlhumdev.2018.03.008>
- [11] Elhalil, A., Elmoubarki, R., Farnane, M., Machrouhi, A., Sadiq, M., Mahjoubi, F. Z., & Qourzal, S. (2018). Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al₂O₃ heterostructure. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10(February), 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.02.002>
- [12] Elmolla, E. S., & Chaudhuri, M. (2010). Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*, 252(1–3), 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>
- [13] Escuadra, S. (2018). *Tesis en proceso de redacción "Aplicación de procesos fotocatalíticos (TiO₂/UVA) para la mejora de la calidad de las aguas residuales depuradas producidas en EDARs o de origen industrial."* Univesidad de Zaragoza.
- [14] Escuadra, S., Gómez, J., Altabás, L., Lasheras, A. M., Bezdicek, J., & Ormad, M. P. (2011). Aplicación de nano-fotocatalisis con TiO₂ como tratamiento final de agua de salida de depuradora.

- [15] Fernández-cruz, T., Martínez-carballo, E., & Simal-gándara, J. (2017). Perspective on pre- and post-natal agro-food exposure to persistent organic pollutants and their effects on quality of life. *Environment International*, *100*, 79–101. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.001>
- [16] Gómez-ramos, M., Pérez-parada, A., García-reyes, J. F., Fernández-alba, A. R., & Agüera, A. (2011). Use of an accurate-mass database for the systematic identification of transformation products of organic contaminants in wastewater effluents, *1218*, 8002–8012. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.003>
- [17] Gummy, D., Rincon, A. G., Hajdu, R., & Pulgarin, C. (2006). Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study. *Solar Energy*, *80*(10), 1376–1381. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.04.026>
- [18] Hsiung, C., Lien, H., Edward, A., Yeh, C., & Shih, Y. (2016). Chemosphere Effects of water chemistry on the destabilization and sedimentation of commercial TiO₂ nanoparticles: Role of double-layer compression and charge neutralization. *Chemosphere*, *151*, 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.046>
- [19] Khaoulani, S., Chaker, H., Cadet, C., & Bychkov, E. (2015). Comptes Rendus Chimie Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal / mesoporous TiO₂ photocatalysts ´ es par adsorption sur des polyme Traitement d ´ eaux use cyclodextrines et photocatalyse. *Comptes Rendus - Chimie*, *18*(1), 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.07.004>
- [20] Kumar, K. V, Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications*, *9*, 82–84. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019>
- [21] Li, D., Zhu, Q., Han, C., Yang, Y., Jiang, W., & Zhang, Z. (2015). Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica gel beads, *285*, 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.024>
- [22] Marques, R. R. N., Sampaio, M. J., Carrapic, P. M., Silva, C. G., Morales-torres, S., Faria, J. L., & Silva, A. M. T. (2013). Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants, *209*, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.008>
- [23] Martin, C. A., & Santarelli, F. (1999). Effective design of photocatalytic reactors: influence of radiative transfer on their performance, *48*, 307–313.
- [24] Montes-grajales, D., Fennix-agudelo, M., & Miranda-castro, W. (2017). Science of the Total Environment Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *Science of the Total Environment*, *595*, 601–614. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.286>
- [25] Murray, K. E., Thomas, S. M., & Bodour, A. A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, *158*(12), 3462–3471. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.009>
- [26] Ngan, V., Dang, N., Thi, N., Anh, K., Xuan, L., & Thai, P. K. (2018). Chemosphere Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy. *Chemosphere*, *197*, 438–450. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.061>
- [27] Oppenländer, T. (2003). *Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation processes (AOPs): principal reaction mechanisms, reactor concepts*. Editorial WILEY–VCH, Alemania.

- [28] Ormad, M. P., Cortes, S., Sarasa, J., Martin, A., Puig, A., & Ovelleiro JL. (1996). Characterization of organic micropollutants in the River Cinca (Spain) by using granular activated carbon and liquid-liquid extraction, *733*, 159–169.
- [29] Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M., & Ovelleiro, J. L. (2008). Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, *71*(1), 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.006>
- [30] Peralta, E., Roa, G., Hernandez-Servin, J. A., Romero, R., Balderas, P., & Natividad, R. (2014). Hydroxyl Radicals quantification by UV spectrophotometry. *Electrochimica Acta*, *129*, 137–141. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.047>
- [31] Pereira, H. O. S., Reis, A. C., Homem, V., Silva, A., Alves, A., Borges, M. T., ... Nunes, O. C. (2014). ScienceDirect Solar photocatalytic oxidation of recalcitrant natural metabolic by-products of amoxicillin biodegradation, *5*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.037>
- [32] Rizzo, L., Meric, S., Guida, M., Kassinos, D., & Belgiorno, V. (2009). Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Research*, *43*(16), 4070–4078. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.046>
- [33] Salgado Tránsito, I., Jimenez Gonzalez, A., Ramon Garcia, M., Pineda Arellano, C., & Estrada Gasca, C. (2015). Design of a novel CPC collector for the photodegradation of carbaryl pesticides as a function of the solar concentration ratio, *115*, 537–551. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.02.034>
- [34] Shanks, K., Senthilarasu, S., & Mallick, T. K. (2016). Optics for concentrating photovoltaics: Trends, limits and opportunities for materials and design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *60*, 394–407. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.089>
- [35] Suhadolnik, L., Krivec, M., Kristina, Ž., Dra, G., & Ceh, M. (2017). Journal of Industrial and Engineering Chemistry A TiO₂ -nanotubes-based coil-type microreactor for highly efficient photoelectrocatalytic degradation of organic compounds a, *47*, 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.009>
- [36] Toya, N., Isokawa, S., Suzuki, A., Otani, N., & Ishimatsu, S. (2018). Bidirectional ventricular tachycardia induced by caffeine poisoning, (2017), #pagerange#. <https://doi.org/10.1016/j.ajem.2018.05.054>
- [37] Vrana, B., Smedes, F., Prokeš, R., Loos, R., & Mazzella, N. (2016). Trends in Analytical Chemistry An interlaboratory study on passive sampling of emerging water pollutants, *76*, 153–165. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.013>
- [38] Wille, K., Brabander, H. F. De, Wulf, E. De, Caeter, P. Van, Janssen, C. R., & Vanhaecke, L. (2012). Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, *35*, 87–108. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.12.003>
- [39] Zalazar, C. S., Martin, C. A., & Cassano, A. E. (2005). Photocatalytic intrinsic reaction kinetics . II : Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid, *60*, 4311–4322. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.10.050>