



Estudio de la eliminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados

Natalia De la Cruz González

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

INGENIERÍA Y TECNOLOGÍAS AVANZADAS

ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES

EMERGENTES EN AGUAS MEDIANTE

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADOS

Natalia De la Cruz González

Directores:

Dr. Santiago Esplugas Vidal

Universitat de Barcelona

Dr. Jaime Giménez Farreras

Universitat de Barcelona

Memoria para aspirar al grado de doctor por la Universitat de Barcelona presentada por Natalia De la Cruz González.

Natalia De la Cruz González

El Catedrático Santiago Esplugas Vidal y el Catedrático Jaime Giménez Farreras, profesores titulares del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat de Barcelona,

Certifican:

Que el presente trabajo de investigación titulado: "Estudio de la eliminación de Contaminantes Emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados", constituye la memoria que presenta la Ingeniera Química Natalia De la Cruz González para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Barcelona y que ha realizado dentro del programa de Doctorado "Ingeniería y Tecnologías Avanzadas" en el período 2009-2013, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Barcelona bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Barcelona, Septiembre de 2013.

Dr. Santiago Esplugas Vidal

Dr. Jaime Giménez Farreras

A mi familia

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a los responsables de que hoy esté aquí escribiendo, Santi Esplugas y Jaume Giménez. Gracias por haber confiado en mí para este trabajo largo y de mucha dedicación, por su paciencia, por haber estado ahí siempre que hizo falta y por su infinita bondad y profesionalidad.

Gracias a mi mayor apoyo en esta tesis, científica y personalmente, mi gran amigo Renato. Gracias por haber estado ahí siempre para escucharme, para ayudarme, ¡para hacerme reír! Espero que seas muy feliz en el camino que te queda por recorrer.

Al resto de miembros del Grupo, porque sin ellos no sería posible seguir avanzando en este camino de la investigación por el Medio Ambiente, Carme Sans, Esther Chamarro, Pilar Marco. También a el Dr. Gutiérrez que se ha hecho cargo del Departamento estos años.

A Violette, que ha compartido el camino conmigo desde el primer día. Te deseo lo mejor en tu vida.

A mis queridos compañeros de Grupo, de sala, de comidas, de bromas, de laboratorios, de bombas, de quimilics; Óscar, Marc, Nardi, Roger, Xavi Simón, Marta, Meme, Carlos Hauses, Ana, Nuria, Ángel, Antonella, Silvia, Bruno, Ywann, Bruno Santos.

Gracias a Marta y Laura que se animaron a trabajar conmigo en su TFC.

A mis más sinceros amigos de Barcelona, María, Pros y Xesc, sois un encanto.

Mil gracias a mis amigas del alma, las que llevo conmigo siempre aunque no estén a mi lado, aunque no charlemos cada día, aunque estemos lejos a veces. Las quiero, Najat, Jassy, Yure, Bianca, Miriam, Tamia, Julia, Elena, Marta, Ceci, Rebe, Taiga.

Gracias a mi familia siempre, a mi madre y mi padre que han luchado desde que nací por darnos lo mejor. A mi hermano querido, a mis abuelos por su cariño inmenso, a Lauri, a Judit, a Oli, a Patri. Especialmente a Pepe, que se fue en medio de este proceso, y si alguien puede compartir mis aficiones, ese es él. Él que se enorgullecía de mí.

Y gracias a mí, por haber luchado hasta el final, por no haber decaído cuando pensé que no podría seguir, por haber conseguido aprender de la vida en este proceso.

RESUMEN

La emisión de los llamados contaminantes emergentes (CEs) ha alcanzado amplia importancia a nivel mundial y son muchas las organizaciones de reconocida relevancia que han tomado conciencia del problema. Los CEs son contaminantes no regulados, en su mayoría, y que pueden tener un impacto medioambiental considerable. Incluyen fármacos para el uso humano o veterinario, productos de higiene y cuidado personal, surfactantes y sus derivados, plastificantes o varios aditivos industriales. La mayor fuente de CEs son las aguas residuales urbanas apareciendo también en los efluentes de Estaciones de Tratamiento de Aguas Residuales (ETARs). Su problemática está relacionada con el hecho de que su eliminación completa en las ETARs no está asegurada por tratamiento biológico, además, una vez que estos CEs y sus metabolitos llegan a los ecosistemas acuáticos o terrestres, presentan bioacumulación y efectos tóxicos.

En estos casos, en los que los procesos convencionales no son adecuados para alcanzar las regulaciones internacionales, locales o el grado de pureza deseado, se hace necesario utilizar tratamientos alternativos como los "Procesos de Oxidación Avanzados" (POAs), que producen especies altamente oxidantes, como el radical hidroxilo, dando lugar a la eliminación total o parcial de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales.

Este trabajo se ha centrado en la degradación de contaminantes emergentes mediante POAs, adelantándose a una posible legislación futura en este campo. En esta línea, el trabajo se enfocó en tres grandes bloques:

- Se estudió la degradación, a nivel de laboratorio, de un compuesto modelo, el fármaco propranolol (PRO), mediante fotocatalisis, foto-Fenton y fotólisis directa. También se llevó a cabo la fotocatalisis en planta piloto con luz solar, buscando así una aproximación a su aplicación a escala real.
- Se investigó la degradación de un grupo amplio de CEs (fármacos, biocidas/pesticidas e inhibidores de corrosión) encontrados en un efluente de ETAR. Los POAs utilizados fueron: UV, UV/H₂O₂, ultrasonidos (US) y US combinado, Fenton y foto-Fenton a pH neutro. Además, se estudió el proceso foto-Fenton en continuo, como tratamiento terciario, en una planta piloto ubicada en una ETAR.
- Teniendo en cuenta que una de las variables clave en los sistemas fotocatalíticos es la radiación, se aplicó y desarrolló un método actinométrico sencillo para poder hacer mediciones de la radiación en un reactor fotocatalítico cuando hay presencia de catalizador en suspensión. Esto permite evaluar rendimientos del proceso.

Tanto la fotólisis directa, como la fotocatalisis y el foto-Fenton, resultaron ser tratamientos efectivos para la eliminación de PRO (Fotocatalisis: 99%, 360 min, foto-Fenton: 99%, 15 min,

fotólisis: 84%, 360 min). En el caso de la fotólisis, la mineralización obtenida fue demasiado escasa para considerarlo como tratamiento único en su remediación (6%, 360 min), no siendo así con los otros métodos, donde las mineralizaciones fueron destacadas (Fotocatálisis: 58%, 360 min, foto-Fenton: 60%, 60 min).

En fotocatalálisis, se evaluaron diferentes concentraciones de catalizador en suspensión (0,05 a 0,5 g L⁻¹), encontrándose que la cantidad óptima, en las condiciones ensayadas, era de 0,4 g L⁻¹. Con esta concentración, una vez alcanzada una degradación de prácticamente el 100% del fármaco ([PRO]₀ 50 mg L⁻¹), tras 6 horas de tratamiento en laboratorio (Solarbox, reactor tubular, lámpara de Xe-1kW, 1 L, $V_{\text{irradiado}}/V_{\text{total}}$: 8,4%), la mineralización alcanzó un 58%, la oxidación un 66%, la biodegradabilidad (DBO₅/COD) pasó de cero a 0,7, y la toxicidad también disminuyó. Haciendo uso de secuestrantes de especies reactivas del oxígeno, se determinó que la descomposición del PRO era debida principalmente al ataque de los radicales hidroxilo. El análisis de los intermedios de reacción indicó que la oxidación del PRO tenía lugar por la ruptura de uno de los anillos aromáticos a través de una hidroxilación del mismo, además de por el ataque del radical hidroxilo al grupo amino. Al cambiar de una matriz de agua Milli-Q a un efluente de agua residual, se observó que la degradación del PRO disminuía en un 36% y la mineralización un 66%. La eliminación del PRO se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden para distintas condiciones de concentración inicial de PRO y de TiO₂. Se calculó también la influencia de la concentración inicial de PRO sobre la velocidad de degradación inicial, con una cinética de Langmuir-Hinshelwood.

La fotocatalálisis solar resultó ser también un método efectivo en la degradación del PRO (6 reactores tubulares-cuarzo en CPCs, 10 L, $V_{\text{irradiado}}/V_{\text{total}}$: 9,5%). Se observó una degradación de un 81%, tras 240 minutos (Q_{UV} : 1,4 kJ L⁻¹), con una mineralización del 31% ([PRO]₀ 50 mg L⁻¹, TiO₂ 0,4 g L⁻¹). Se testaron además otras dos concentraciones de TiO₂ (0,1 g L⁻¹: 64,8%, Q_{UV} : 1,4 kJ L⁻¹; 0,2 g L⁻¹: 65,4% (Q_{UV} : 1,2 kJ L⁻¹)). La degradación del PRO se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden en función de la radiación o del tiempo, encontrándose que la velocidad de degradación del fármaco resultaba un poco superior (1,3~1,7 veces) en el laboratorio. La biodegradabilidad aumentó escasamente con los tiempos de tratamiento empleados, indicando la necesidad de mayor tiempo de irradiación.

El tratamiento por foto-Fenton (pH 3) necesitó menores tiempos para la degradación del PRO que la fotocatalálisis (Reactor cilíndrico, black light blue, volumen total irradiado 2 L). El desarrollo experimental se hizo mediante un diseño factorial de 2³, donde los factores a estudiar fueron las concentraciones de PRO, H₂O₂ y Fe²⁺. Las respuestas elegidas para su evaluación fueron la degradación del PRO y la mineralización alcanzada. La máxima degradación (99%, 15 min) se obtuvo para 25 mg L⁻¹ de PRO, 56 mg L⁻¹ de H₂O₂ y 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺. Para este mismo experimento, se encontró la máxima mineralización: 60%, tras 60 min. El parámetro con mayor influencia sobre la eliminación del PRO fue su concentración inicial.

El tratamiento más eficaz para la eliminación de un grupo de CE's existentes a nivel de nanogramos por litro en un efluente de ETAR fue el foto-Fenton con luz UV a 254 nm (Reactor cilíndrico, lámpara Hg-LP-25W, volumen total irradiado 0,4 L, pH neutro). Se alcanzó una degradación media de más del 85% tras sólo 5 min de irradiación, aprovechando el hierro presente en el agua y 30 mg L⁻¹ de H₂O₂. Se estudió la influencia de distintos factores: concentración inicial de H₂O₂, concentración de hierro, tipo de hierro empleado (Fe II-III), fuente de radiación, temperatura y oxígeno. Con este tratamiento, se observó que bastaba con el hierro que traía el efluente de la ETAR ($\leq 1,5$ mg L⁻¹) y no había necesidad de añadir más hierro, ya que la eficacia prácticamente no mejoraba. Al realizar los experimentos en un simulador solar con una lámpara UV-visible (Suntest, reactor cilíndrico, volumen total irradiado 0,4 L), se observó que el tiempo necesario para la degradación de los CE's aumentaba considerablemente, debido a que esta lámpara es menos rica en UV y, por tanto, se ralentiza el proceso UV/H₂O₂, con un importante peso en la degradación de los CE's. La adición de oxígeno al fotorreactor dio lugar a un aumento en la degradación de todos los compuestos. Se observó que la especie de hierro empleada o la temperatura no tenían influencia sobre la respuesta.

Se propone también un mecanismo de reacción global en la degradación de los CE's por medio de foto-Fenton, con luz UV a 254 nm, pH neutro y materia orgánica disuelta (MOD) presente en el medio. Este mecanismo aúna procesos como la fotólisis directa, indirecta, UV/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton a pH neutro con materia orgánica presente, la formación de especies reactivas como $O_2^{\bullet-}$ / HO_2^{\bullet} o la formación de moléculas de H₂O₂.

En el tratamiento de los CE's procedentes de ETAR se ensayaron también otros POAs que resultaron menos efectivos: la fotólisis con UV₂₅₄ llevó a una degradación global de un 44% tras 10 minutos, el tratamiento Fenton a un 30% tras 30 minutos, el US a un 73% y el US/UV a un 95% en 90 minutos.

El estudio en planta piloto (Reactor cilíndrico, 5 lámparas Hg-LP-150W, volumen total irradiado 37 L) para la remediación de CE's en agua residual se centró en la consecución de la calidad de las aguas propuesta por la FOEN (Suiza, 2009), que estipula la necesidad de alcanzar degradaciones de al menos el 80% para 5 sustancias indicadoras (carbamazepina, diclofenaco, sulfametoxazol, benzotriazol y mecoprop). Se encontró que, empleando UV (254 nm) + H₂O₂ + Fe (existente en el agua) a pH natural, se alcanzaban degradaciones superiores al 80% con tiempos de residencia muy bajos. Así, con el menor tiempo de residencia (10 s) y 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, se obtuvo una degradación del 88%. En este apartado, se realizó también un pequeño estudio económico, para comparar las condiciones de operación que habían dado degradaciones superiores al 80%. El tratamiento más económico correspondía a la adición de 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ y un tiempo de residencia de 10 s (costes variables de operación 0,11 € m⁻³).

En el bloque del estudio de la medida de la radiación en sistemas fotocatalíticos, se utilizó la actinometría del o-nitrobenzaldehído (o-NB) y se compararon dos metodologías (seguimiento del pH o de la concentración del o-NB), con resultados muy similares en la evaluación de la radiación entrante en el fotorreactor ($2,81 \mu\text{Einstein s}^{-1}$ y $2,68 \mu\text{Einstein s}^{-1}$). También se demostró, mediante la utilización de distintos scavengers, que esta actinometría puede ser empleada en presencia del TiO_2 en suspensión para hacer medidas de radiación en el fotorreactor, ya que el o-NB no se destruye por fotocatalisis.

Índice

ÍNDICE

1. Introducción.....	25
1.1. El Agua.....	25
1.1.1. El Agua en el Mundo y su Problemática.....	25
1.1.2. Las Aguas Residuales.....	27
1.1.2.1. Origen, Composición e Importancia.....	27
1.1.2.2. Composición del Agua Residual, Contaminantes.....	28
1.1.2.2.1. Microcontaminantes orgánicos - Los “Contaminantes Emergentes”	29
1.1.2.2.1.1. Impacto de los microcontaminantes en el medio ambiente.....	32
1.1.2.2.1.2. Fármacos.....	33
1.1.2.2.1.3. El fármaco propranolol	36
1.1.2.2.1.4. Pesticidas y biocidas	39
1.1.2.2.1.5. Productos de cuidado personal.....	41
1.1.2.2.1.6. Otros microcontaminantes	43
1.1.2.2.1.7. Marco Normativo	44
1.2. Procesos de Oxidación Avanzada.....	46
1.2.1. Definición y Clasificación	46
1.2.2. El Radical Hidroxilo	48
1.2.3. Eliminación de Contaminantes Emergentes mediante POAs	50
1.2.4. Radiación UV- Fotólisis.....	53
1.2.4.1. Fotólisis Directa	53
1.2.4.2. Fotólisis Indirecta - Fotosensibilización.....	55
1.2.5. UV/H ₂ O ₂	56
1.2.6. Ultrasonido	58
1.2.6.1. Fundamentos	58
1.2.6.2. Degradación por Ultrasonido Combinado.....	60
1.2.7. Reacción Fenton y Relacionados.....	61
1.2.7.1. Introducción.....	61
1.2.7.2. Fundamentos Químicos de la Reacción Fenton.....	61
1.2.7.3. Química del Hierro y el pH	63
1.2.7.4. Reacción de Fenton Foto-Asistida	65
1.2.7.4.1. Fotólisis de especies acuosas de Fe (III).....	65
1.2.7.4.2. Fotólisis de complejos de Fe (III) con ligandos orgánicos.....	66
1.2.8. Fotocatálisis Heterogénea.....	66
1.2.8.1. Introducción.....	66
1.2.8.2. Fundamentos de la Fotocatálisis Heterogénea.....	67
1.2.8.3. Influencia de los Parámetros de Operación.....	70
1.2.8.4. El FotoCatalizador TiO ₂ : Características y Avances.....	73
1.2.8.5. Reactores en FotoCatálisis	77

1.2.8.5.1.	Visión general.....	77
1.2.8.5.2.	Reactores Solares.....	78
1.2.9.	La Luz y los POAs.....	83
1.2.9.1.	Fundamentos Básicos.....	83
1.2.9.2.	La Radiación Solar.....	84
1.2.9.3.	Fuentes de Radiación Artificial - Lámparas.....	86
1.2.9.4.	Medición de la Luz. Radiómetros y Actinometrías.....	88
1.2.9.4.1.	Radiometría.....	88
1.2.9.4.2.	Actinometría.....	89
1.3.	Enfoque del trabajo.....	91
2.	Objetivos.....	95
2.1.	Objetivo General.....	95
2.2.	Objetivos Específicos.....	96
3.	Materiales y Métodos.....	101
3.1.	Instalaciones Experimentales.....	101
3.1.1.	Reactor Tubular en Continuo (simulador solar) (Reactor A).....	101
3.1.2.	Planta Piloto Solar (CPCs) en Continuo (Reactor B).....	103
3.1.3.	Reactor Cilíndrico en Discontinuo (lámpara UV-A) (Reactor C).....	104
3.1.4.	Reactor Cilíndrico en Discontinuo (lámpara UV-254 nm) (Reactor D).....	106
3.1.5.	Reactor Cilíndrico en Discontinuo (simulador solar) (Reactor E).....	106
3.1.6.	Reactor para UltraSonido en Discontinuo (Reactor F).....	107
3.1.7.	Planta Piloto para Tratamiento de Efluente de ETAR (Reactor G).....	108
3.2.	Reactivos Químicos Principales.....	110
3.2.1.	Reactivos para Fotocatálisis Heterogénea.....	110
3.2.2.	Reactivos para foto-Fenton (y UV/H ₂ O ₂):.....	111
3.2.3.	Reactivos para tratamiento por Ultrasonido.....	112
3.2.4.	Reactivos para Actinometrías.....	112
3.2.5.	Reactivos para la determinación de Microcontaminantes en Agua Residual.....	113
3.3.	Equipos Analíticos y Metodologías.....	114
3.3.1.	HPLC (high performance liquid chromatography).....	114
3.3.2.	COT (carbono orgánico total).....	114
3.3.3.	DQO (Demanda Química de Oxígeno).....	115
3.3.4.	DBO (Demanda Biológica de Oxígeno).....	116
3.3.5.	Espectrofotometro.....	116
3.3.6.	Microtox – Test de Toxicidad.....	117
3.3.7.	ESI-MS (electrospray ionization/mass spectrometry).....	117
3.3.8.	UPLC-MS/MS.....	118
3.3.9.	Medición de H ₂ O ₂ y Hierro.....	118
3.3.10.	Medidas de pH.....	119

3.3.11.	Medida de la Radiación Solar.....	119
4.	Resultados y Discusión	123
4.1.	Organización de Resultados	123
4.1.1.	Tabla de Experimentaciones.....	124
4.2.	Degradación del Propranolol.....	129
4.2.1.	Degradación del Propranolol en Literatura.....	129
4.2.2.	Fotólisis del Propranolol.....	131
4.2.3.	Fotocatálisis Heterogénea del Propranolol	133
4.2.3.1.	Influencia de la Concentración de Catalizador	134
4.2.3.2.	Influencia de la Concentración Inicial de PRO.....	135
4.2.3.3.	Influencia de la Matriz	136
4.2.3.4.	Contribución de las diferentes Especies Reactivas.....	137
4.2.3.5.	Cinética de Degradación.....	139
4.2.3.6.	Intermedios de Reacción.....	141
4.2.3.7.	Mineralización, Oxidación y Aromaticidad.....	145
4.2.3.8.	Biodegradabilidad y Toxicidad	148
4.2.4.	Fotocatálisis Solar del Propranolol.....	149
4.2.4.1.	Influencia de la Concentración de Catalizador	149
4.2.4.2.	Cinética de Degradación.....	150
4.2.4.3.	Mineralización y Oxidación.....	151
4.2.4.4.	Biodegradabilidad.....	151
4.2.5.	Foto-Fenton (pH 3) del Propranolol	152
4.2.5.1.	Diseño de experimentos – Factorial 2 ³	152
4.2.5.2.	Degradación del PRO, Análisis de Resultados.....	154
4.2.5.2.1.	Interpretación de los resultados.....	155
4.2.5.2.1.1.	Valor medio.....	156
4.2.5.2.1.2.	Efectos principales.....	156
4.2.5.2.1.3.	Efectos de interacción de dos factores.....	156
4.2.5.2.1.4.	Efecto de interacción de tres factores	158
4.2.5.3.	Mineralización.....	158
4.2.5.3.1.1.	Valor medio.....	159
4.2.5.3.1.2.	Efectos principales.....	159
4.2.5.3.1.3.	Efectos de interacción de dos factores.....	160
4.2.5.3.1.4.	Efecto de interacción de tres factores	161
4.2.5.4.	Cinética de Degradación.....	162
4.3.	Degradación de grupo de CEs en aguas residuales	164
4.3.1.	Introducción.....	164
4.3.1.1.	Selección de microcontaminantes a estudiar.....	165
4.3.2.	Tratamiento UV- 254 nm	166

4.3.3.	Tratamiento Fenton (oscuridad).....	167
4.3.4.	Tratamiento UV/H ₂ O ₂	168
4.3.5.	Tratamiento foto-Fenton a pH neutro.....	170
4.3.5.1.	Introducción.....	170
4.3.5.2.	Degradación de CEs con el tiempo.....	171
4.3.5.3.	Influencia de los principales factores del foto-Fenton.....	175
4.3.5.3.1.	Concentración inicial de H ₂ O ₂	175
4.3.5.3.1.1.	Evolución del H ₂ O ₂ durante el tratamiento.....	179
4.3.5.3.2.	Concentración y tipo de hierro.....	179
4.3.5.3.2.1.	Concentración de hierro disuelto.....	179
4.3.5.3.2.2.	Foto-Fenton con Fe (II) y Fe (III).....	180
4.3.5.3.2.3.	Foto-Fenton con hierro heterogéneo.....	183
4.3.5.3.3.	Radiación.....	185
4.3.5.4.	Influencia de otros parámetros.....	186
4.3.5.4.1.	Temperatura.....	186
4.3.5.4.2.	Oxígeno.....	187
4.3.5.5.	Mecanismo de Degradación de los CEs.....	189
4.3.6.	Tratamiento de CEs por Ultrasonido.....	191
4.3.6.1.	Ultrasonido.....	191
4.3.6.2.	Ultrasonido combinado.....	193
4.4.	Tratamiento de CEs en efluente de ETAR a Escala Piloto.....	195
4.4.1.	Introducción.....	195
4.4.2.	Degradación de CEs en la ETAR sin aplicación de POAs.....	196
4.4.3.	Tratamiento UV - 254 nm.....	199
4.4.4.	Tratamiento foto-Fenton.....	200
4.4.4.1.	Influencia de la adición de Hierro.....	200
4.4.4.2.	Influencia de los Tiempos de Residencia y la concentración de H ₂ O ₂	201
4.4.4.3.	Costes de Operación.....	204
4.5.	Estudio de Radiación en sistemas fotocatalíticos.....	206
4.5.1.	Introducción.....	206
4.5.2.	Actinometría del o-nitrobenzaldehído.....	207
4.5.2.1.	Actinometría o-NB basada en el pH.....	207
4.5.2.2.	Actinometría basada en la concentración de o-NB.....	209
4.5.3.	Efecto de la presencia de TiO ₂ en la actinometría o-NB.....	209
4.5.3.1.	Efecto de la presencia de TiO ₂ sobre el flujo fotónico.....	210
4.5.3.2.	Evaluación de posibles reacciones Fotocatalíticas del o-NB - Cromatogramas.....	211
4.5.3.3.	Evaluación de posibles reacciones Fotocatalíticas del o-NB - Atrapadores (scavengers).....	212
4.5.3.4.	Reacciones Fotocatalíticas en la Actinometría o-NB con TiO ₂	213

5.	Conclusiones y Recomendaciones.....	217
5.1.	Conclusiones.....	217
5.2.	Recomendaciones.....	222
6.	Bibliografía.....	225
7.	Anexo I: Publicaciones	239
7.1.	Comunicaciones a Congresos.....	239
7.2.	Artículos publicados.....	241
8.	Anexo II: Resumen y Conclusiones en inglés.....	311
8.1.	Abstract.....	311
8.2.	Conclusions	314
9.	Abreviaturas.....	321



Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL AGUA

1.1.1. EL AGUA EN EL MUNDO Y SU PROBLEMÁTICA

El agua cubre el 71% de la superficie de la corteza terrestre y resulta un bien esencial para la supervivencia de todas las formas conocidas de vida. Del total de agua en la Tierra, $1,39 \cdot 10^9$ km³, alrededor de un 96% es agua salada. Del agua dulce total, un 68% está confinada en los glaciares y la nieve, mientras que un 30% está en el suelo. Las fuentes superficiales de agua dulce, como lagos y ríos, abarcan sólo unos 93.100 km³, lo que representa un 1/150 del 1% del total del agua. Aún así, los ríos y lagos son la principal fuente de agua que las poblaciones usan a diario [1].

La supervivencia de la humanidad depende de la disposición de agua potable. Los ecosistemas acuáticos están mucho más degradados en comparación con los terrestres o marinos, afectando proporcionalmente a gran cantidad de especies y hábitats. Para hacerse una idea, cada año muere más gente por causas relacionadas con el uso de aguas no apropiadas que por las guerras. El uso de aguas insalubres, saneamientos no efectivos y problemas de higiene suponen un 3,1% de las muertes en el mundo. Siendo los niños de menos de cinco años los más afectados, llegando a representar un 90% del número total. Se estima que 2.500 millones de personas no tienen acceso a saneamientos avanzados. Por ejemplo, en los países en vías de desarrollo, el 80% de las aguas residuales son descargadas sin tratar a entornos acuáticos [1].

El agua en la Tierra está siempre en movimiento y constantemente cambiando de estado a través del ciclo del agua. Éste ha estado ocurriendo por millones de años, y la vida sobre la Tierra depende de él (Fig. 1.1) [1].

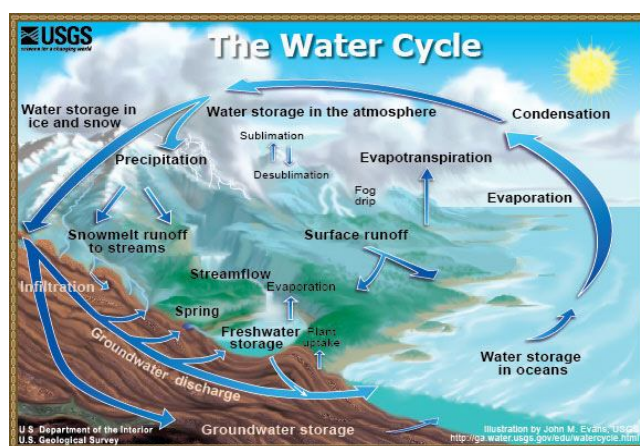


Fig. 1.1- El ciclo del agua

Los impactos que causan los humanos sobre el ciclo hidrológico son varios. Los cambios sobre la superficie terrestre, las modificaciones topográficas y la compresión de las capas de suelo, incluyendo la construcción de ciudades y el cultivo de distintas especies de plantas (agricultura), tienen importantes repercusiones sobre los ciclos del agua. El uso de los recursos acuáticos para riego y los usos municipales e industriales del agua modifican sustancialmente el ciclo del agua, tanto cuantitativa como cualitativamente. La figura 1.2 muestra el impacto que tienen sobre el ciclo del agua el aumento de la población y las actividades económicas en las sociedades de consumo, apareciendo lo que se denomina “estrés hídrico”.

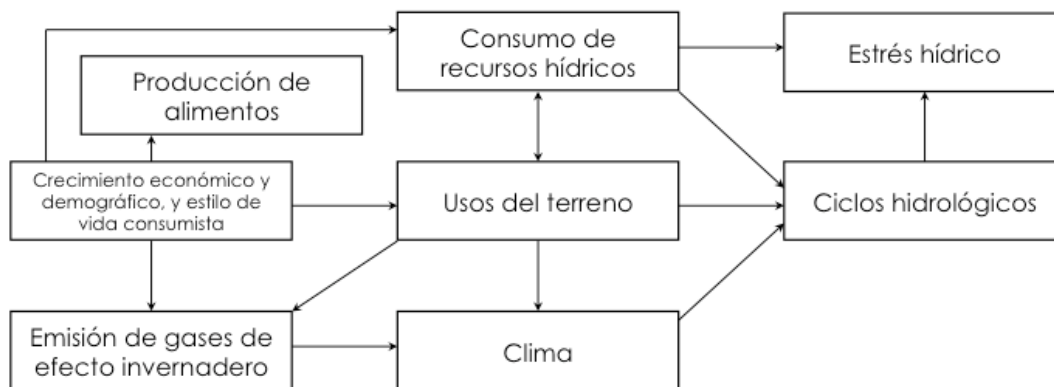


Fig. 1.2- Diagrama ilustrativo de los caminos principales a través de los cuales el crecimiento demográfico y económico afectan a los ciclos hidrológicos [2]

El cierre total o parcial del ciclo del agua representaría una parte esencial para un desarrollo sostenible. El aumento en la escasez de fuentes de aguas limpias para beber y el aumento del consumo de agua para industrias y agricultura deberían traducirse en un uso de los recursos acuáticos más eficiente y racional [3].

La calidad de las aguas se ve afectada por la contaminación ocasionada por microorganismos, trazas de metales, compuestos químicos tóxicos, introducción de especies no endémicas, cambios en la acidez, temperatura o salinidad.

Se estima que el uso mundial de pesticidas está por encima de los dos millones de toneladas métricas anuales. Las actividades industriales dan lugar a descargas en las aguas de alrededor de 300-400 millones de toneladas de metales pesados, disolventes, fangos tóxicos y otros residuos cada año. Sólo en los Estados Unidos, se introducen 700 nuevos productos químicos cada año en el mercado. Con todo ello, no se conoce exactamente el alcance del deterioro de la calidad de las aguas en el mundo, ya que, de acuerdo con información suministrada por UNEP (United Nations Environmental Programme), nunca se ha llevado a cabo un análisis global [4].

En los últimos años se ha podido observar un aumento en la preocupación por la contaminación de las aguas en el mundo. Su control ha llegado a ser de prioritaria importancia en los países desarrollados y muchos de los que están en vías de desarrollo. Los elementos clave para la prevención, control y reducción de la descarga de sustancias peligrosas, nutrientes y otros contaminantes en los ecosistemas acuáticos, residen en el control de la contaminación desde la fuente y en la legislación sobre emisiones de aguas residuales por parte de las autoridades competentes.

La experiencia ha demostrado que resulta más económico tomar medidas para prevenir la contaminación que realizar acciones de descontaminación de medios acuáticos. Así, las instalaciones para el tratamiento de aguas residuales han ido desarrollándose y mejorando a lo largo de los años. En gran número de países industrializados, ha llegado a ser común el establecimiento de límites de emisión para sustancias peligrosas empleando la mejor técnica disponible. Estos contaminantes peligrosos incluyen sustancias tóxicas a bajas concentraciones, carcinógenas, mutágenas, teratógenas y/o bioacumulables [5].

1.1.2. LAS AGUAS RESIDUALES

1.1.2.1. ORIGEN, COMPOSICIÓN E IMPORTANCIA

Las aguas residuales urbanas abarcan comúnmente aguas domésticas, industriales y de escorrentías (Fig. 1.3) [5].

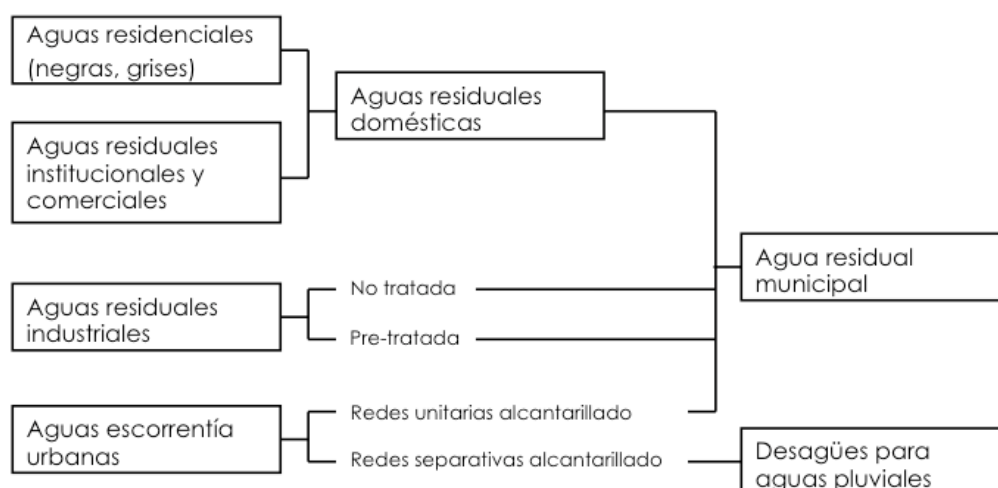


Fig. 1.3- Origen y flujos de las aguas residuales en entornos urbanos

Las aguas domésticas tienen distintas procedencias, incluyendo zonas residenciales, comerciales, institucionales y recreativas.

En zonas residenciales, las aguas pueden traer también aguas industriales, que normalmente provienen de industrias a pequeña escala. En zonas rurales los problemas de las aguas residuales suelen ir asociados a patógenos fecales.

Cuando se dispone de alcantarillados combinados en redes unitarias, la contaminación urbana difusa viene de las aguas de escorrentía de las calles, mientras que en zonas rurales, viene de campos de cultivo arrastrando pesticidas, fertilizantes y materia en suspensión.

En los hogares, el agua corriente es empleada para diversos propósitos: lavado, baño, cocina y transporte de desechos. En cuanto a las aguas de desecho producidas, son de dos tipos: las aguas "negras", procedentes de los váteres, y las "grises", de la cocina y baños. Éstas pueden ser canalizadas de forma combinada o por separado. Generalmente, cuanto más rica es una comunidad, más tendencia hay a separar las aguas negras.

La producción de aguas residuales se expresa normalmente en términos de litros por persona y día. Normalmente depende del nivel de servicios de abastecimiento, el clima y la disponibilidad de aguas en cada región. En climas moderados y países industrializados, el 75% del agua corriente consumida acaba generalmente como agua residual. En regiones más áridas, esta proporción baja a menos del 50%, debido a la alta evaporación y pérdidas por filtración, además de las prácticas inherentes en cuanto al uso de las aguas.

En el sector industrial, la demanda de agua y la producción asociada de agua residual, dependen de cada proceso específico. Algunas industrias requieren grandes volúmenes de agua para refrigeración (plantas de energía, destilación o siderúrgicas), procesos (cervecerías, papeleras), limpieza (plantas textiles, mataderos), transporte de productos (plantas de remolacha o azúcar) o eliminación de desechos. Según la industria, la composición de los efluentes de desechos varía significativamente. Además, las aguas residuales industriales pueden contener una amplia variedad de microcontaminantes que añaden dificultades a los tratamientos urbanos de las aguas residuales. Estas dificultades, se traducen en una reducción de las eficiencias en depuración y costes más altos. Además, las aguas industriales pueden sufrir fuertes cambios y fluctuaciones en cuanto a la carga y los caudales (horario, diario, semanal y temporal), lo que añade gran dificultad a las plantas de tratamiento y baja su efectividad. Normalmente, las estaciones depuradoras disponen de tanques de igualación u homogenización para evitar fluctuaciones. Por ejemplo, las fluctuaciones en las aguas domésticas, son normalmente repetitivas con dos picos en la mañana y en la tarde, y mínimos durante la noche [5].

1.1.2.2. COMPOSICIÓN DEL AGUA RESIDUAL, CONTAMINANTES

El agua residual puede ser caracterizada por sus principales contaminantes. En la tabla 1.1 se indican algunos tipos de contaminantes y los efectos negativos que pueden provocar en los sistemas donde se descargan [5].

Tabla 1.1- Principales contaminantes en aguas residuales municipales, su origen y relevancia

Contaminante	Importancia	Origen
Sólidos sedimentables	Pueden generar depósitos de fangos o condiciones anaerobias en los sistemas de alcantarillado, instalaciones de tratamiento o en entornos acuáticos	Doméstico, escurrientías
Materia orgánica (DBO); Nitrogeno-Kjeldahl	Consumen oxígeno y pueden distorsionar el equilibrio en aguas superficiales; cuando el oxígeno se agota, aparecen condiciones anaeróbicas, malos olores, mueren los peces, y se produce desajuste ecológico	Doméstico, industrial
Microorganismos patógenos	Riesgos severos para la salud de las poblaciones a través de enfermedades transportadas a través del agua como el cólera	Doméstico
Nutrientes (N y P)	Excesivas cantidades de nitrógeno y fósforo en aguas superficiales provocan el crecimiento desmesurado de algas (eutrofización). La muerte de estas algas además contribuye al aumento de materia orgánica	Doméstico, rural, escurrientías, industrial
Micro-contaminantes (metales pesados y compuestos orgánicos)	Los compuestos orgánicos no biodegradables pueden ser tóxicos, carcinógenos o mutágenos a muy bajas concentraciones (para plantas, animales o personas). Algunos pueden bioacumularse en las cadenas tróficas (cromo VI, cadmio, plomo, pesticidas, herbicidas, o PCBs)	Industrial, rural, escurrientías (pesticidas)
Sólidos totales disueltos (sales)	A altos niveles pueden restringirse las aguas para uso en agricultura, irrigación o acuicultura.	Industrial (intrusiones de agua salada)

1.1.2.2.1. Microcontaminantes orgánicos - Los "Contaminantes Emergentes"

Los contaminantes emergentes (CEs) son microcontaminantes orgánicos de origen sintético o natural que tienen el potencial de llegar al medio ambiente causando efectos adversos sobre los ecosistemas y/o la salud humana, estando hoy en día la mayoría de ellos no regulados [6-10].

La emisión de CEs, ha alcanzado amplia importancia a nivel mundial; se reconocen como contaminantes no regulados y de problemática medioambiental asociada. Son muchas las organizaciones de reconocida relevancia que han tomado consciencia del problema, como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea (EU), el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (OMS, PNUMA), la Agencia de Protección medioambiental de Estados Unidos (EPA) o el Programa Internacional de Seguridad Química (IPCS), además de la comunidad científica (figura 1.4).

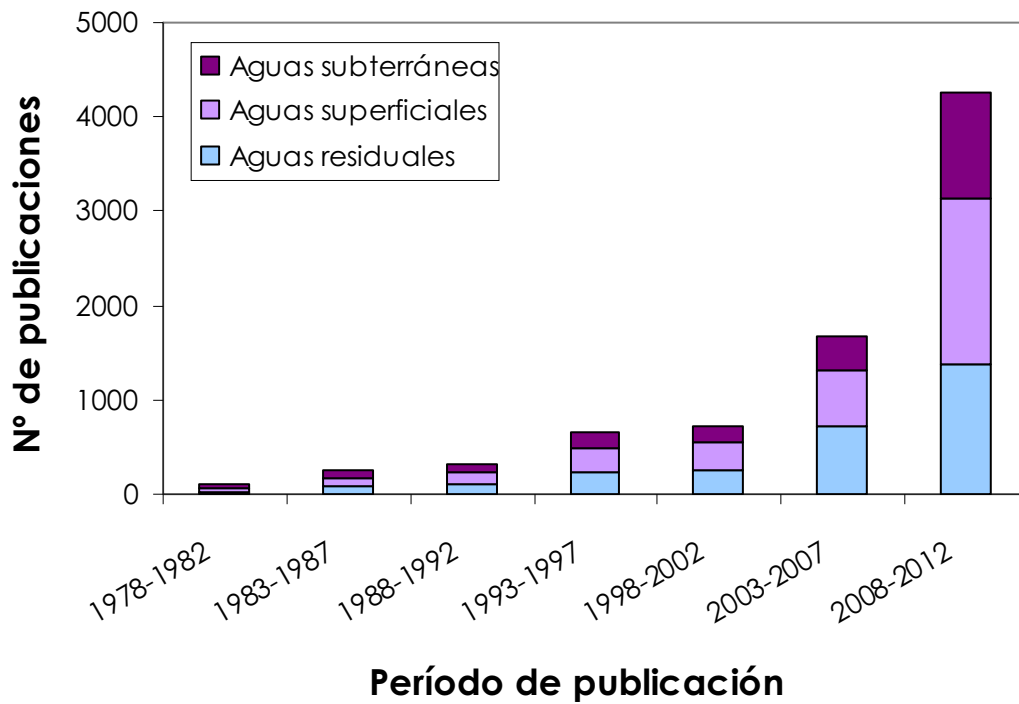


Fig 1.4- Publicaciones de las últimas décadas, por lustros, sobre la presencia de CE en aguas residuales, superficiales y subterráneas (fuente: Expert research en Science Direct; subject all fields; palabras clave: ("emerging contaminants" OR "emerging pollutants" OR "emergent contaminants" OR "emergent pollutants" OR "micropollutants") AND wastewater*/"surface water"/groundwater. Fecha: 25.01.13)

Los CE abarcan productos de amplio uso cotidiano como fármacos para el uso humano o veterinario, productos de higiene y cuidado personal, surfactantes y sus derivados, plastificantes o varios aditivos industriales [3]. La figura 1.5 muestra una clasificación general de los contaminantes específicos del medio ambiente [11].

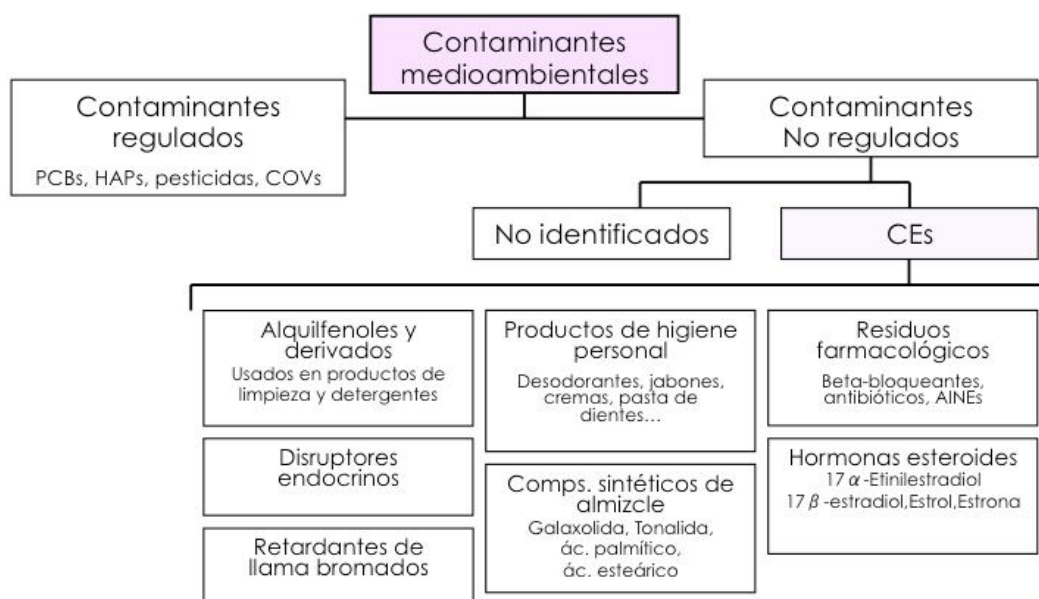


Fig. 1.5- Clasificación general de los contaminantes encontrados en el medioambiente [11]

La mayor fuente de CE son las aguas residuales urbanas no tratadas y los efluentes de Estaciones de Tratamiento de Aguas Residuales (ETARs). También son importantes fuentes los hospitales, las industrias farmacéuticas, la ganadería y la agricultura. En la figura 1.6 pueden verse las principales fuentes de liberación de algunos CE [12].



Fig. 1.6- Algunas fuentes de generación de CE

Su problemática esencial viene dada por el hecho de que su eliminación completa en las ETARs no está asegurada bajo tratamientos biológicos [13-19], además de que, una vez que estos CE y sus metabolitos llegan a los ecosistemas acuáticos o terrestres, presentan bioacumulación y efectos tóxicos [12, 20-23].



Fig. 1.7 – Detalle de ETAR

1.1.2.2.1.1. Impacto de los microcontaminantes en el medio ambiente

El efecto de los microcontaminantes en el medio ambiente dependerá de su concentración, y de otros factores como son: su persistencia, la bioacumulación, el tiempo de exposición o los mecanismos de biotransformación o eliminación. Es importante remarcar, que algunas sustancias en el medio ambiente sufren transformaciones, dando metabolitos o subproductos más peligrosos que los compuestos originales [24-29].

La preocupación principal viene del hecho de que los CE tienen efectos biológicos, aunque la información cuantitativa sobre el impacto ecotoxicológico de los mismos se puede decir que es limitada [12]. Los estudios que se han realizado hasta el momento para medir estos efectos biológicos han empleado distintos organismos: invertebrados de agua dulce, peces, algas, mejillones y también células humanas embrionarias [30-36]. Muchos de los tests realizados con CE comúnmente encontrados en el medio ambiente han mostrado efectos ecotoxicológicos negativos. Los contaminantes que mayor preocupación levantan suelen ser las hormonas sexuales, seguidos de los fármacos cardiovasculares, antibióticos y antineoplásicos.

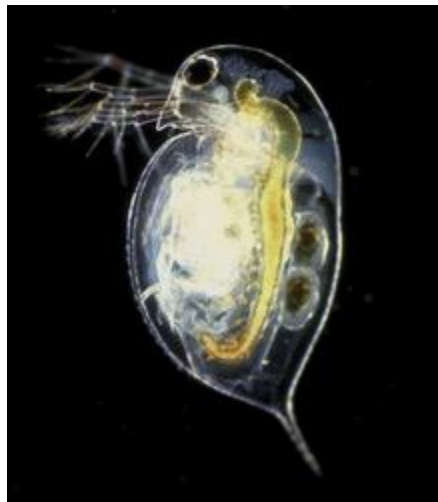


Fig. 1.8 - *Daphnia pulex*

Dentro de los análisis realizados empleando distintos organismos, aquellos con *daphnids* o pulgas de agua han resultado ser los más susceptibles a los contaminantes farmacológicos, seguidos de los de peces y algas [37].

Algunos agentes reguladores de lípidos en sangre, como el bezafibrato, el fenofibrato y el gemfibrozilo, han mostrado alta actividad estrogénica, especialmente en tests de proliferación de células cancerígenas de pecho [38].

A continuación, la tabla 1.2 resume algunos estudios que dan una idea sobre los rangos de concentración de CE que resultan tóxicos y los tests pertinentes [12].

Tabla 1.2- Riesgos ecotoxicológicos de algunos CE.

Nº de comp. estudiados	Compuesto que causa daño. (rango de dosis en el cual se observa riesgo)	Tipo de riesgo
1	Diclofenaco; 0,5–50 µg/L	Afecta a los tejidos de branquias y riñones en peces de agua dulce (<i>Salmo trutta f. fario</i>)
27	Ibuprofeno, diclofenaco, E2 y EE2; ~0.01 µg/L	Riesgo para el medioambiente acuático, con efectos tóxicos crónicos (como la inhibición de la regeneración en pólipos y reducción en la reproducción)
13	Mezcla de atenolol, benzafibrato, carbamazepina, ciclofosfamida, ciprofloxacina, furosemida, hidroclorotiazida, ibuprofeno, lincomicina, ofloxacina, ranitidina, salbutamol y sulfametoxazol; 10-1000 ng/L	Inhibición del crecimiento de células embrionarias humanas de riñón HEK293, con un efecto máximo observado de un 30% de disminución en la proliferación de células respecto al control
10	Diltiazem, acetaminofeno y sulfametoxazol; 8,2-271,3 µg/L	Cociente de peligro N1. El diltiazem resultó el más tóxico (concentración letal a 8,2 mg/L para <i>Daphnia magna</i> , invertebrado de agua dulce)
4	Ethinilestradiol, zearalenol, Ethinylestradiol, zearalonol, 17β-estradiol y acetato de melengestrol ; <1-68 ng	El pez de agua dulce (<i>Pimephales promelas</i>) experimentó diferentes niveles de expresión sobre genes hepáticos
1	17 α-ethinilestradiol (EE2); 5-50 ng/L	Salmón juvenil: regulación de la concentración y el tiempo de efecto sobre componentes del cerebro y los riñones
3	Cloramfenicol, florfenicol y tiamfenicol (veterinaria y acuicultura); 1,3-158 mg/L	Inhibió el crecimiento de la <i>Chlorella pyrenoidosa</i> de agua dulce, las <i>Isochrysis galbana</i> y <i>Tetraselmis chui</i> de agua marina

1.1.2.2.1.2. Fármacos

Los fármacos son productos químicos naturales o sintéticos que se encuentran en medicamentos, con prescripción humana o veterinaria. Estos compuestos se caracterizan por tener ingredientes activos con efectos farmacológicos que aportan beneficios significativos.

En las últimas décadas, se han detectado trazas de fármacos, a niveles de nano a microgramos por litro, en el ciclo del agua, tanto en aguas superficiales, residuales o subterráneas como en aguas potables, en éstas en menor cantidad. Los avances en las tecnologías analíticas han sido una pieza clave en la capacidad de detección. Su presencia en aguas potables, incluso a bajas concentraciones, ha despertado cierta preocupación en los distintos organismos e instituciones oficiales, como pueden ser los reguladores y suministradores de aguas potables, gobiernos, y también en la ciudadanía en general [39]. Así, la aparición, impacto y eliminación de los fármacos de las aguas, está siendo también diana de muchos estudios (Fig. 1.9) en la comunidad científica en las últimas décadas [3, 9, 20, 24, 27, 40, 41].

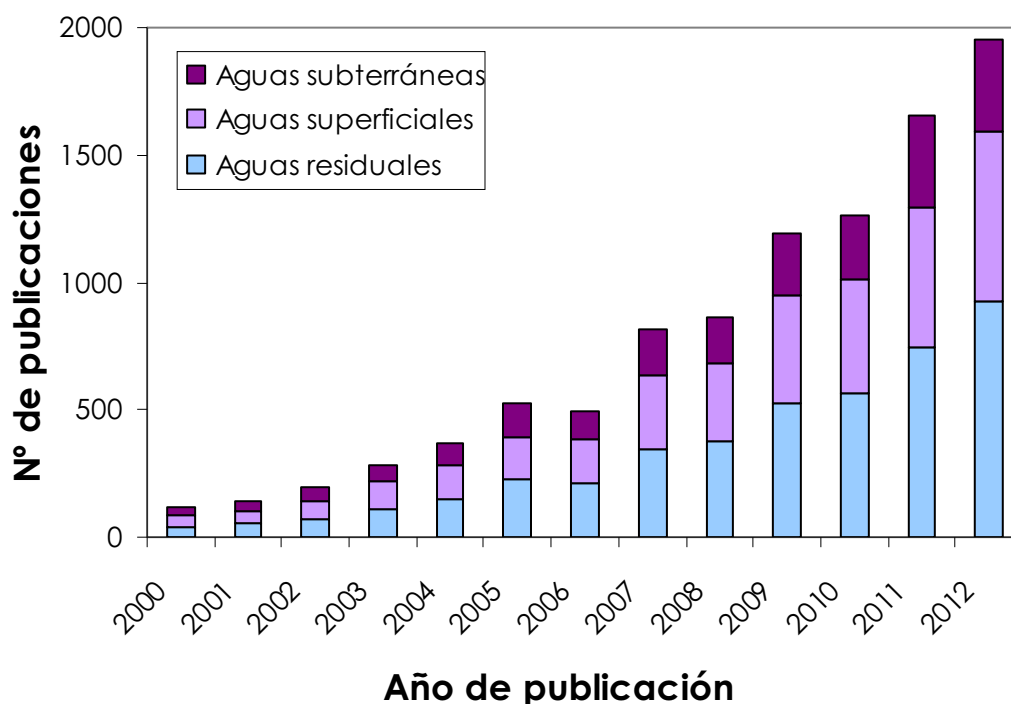


Fig. 1.9- Publicaciones desde el año 2000 de presencia de fármacos en aguas residuales, superficiales y subterráneas (fuente: Expert research en Science Direct; subject all fields; palabras clave: occurrence AND pharmaceutical* AND wastewater/surface water/groundwater. Fecha: 25.01.13)

Los fármacos encontrados en las aguas residuales provienen de hospitales, de industrias farmacéuticas y de aguas domésticas, por las excreciones humanas, ya que son sólo parcialmente metabolizados por el cuerpo humano, además de que algunos fármacos sin usar son directamente evacuados a los desagües [20]. La particularidad de estos compuestos reside en que las ETARs convencionales no son capaces de eliminarlos completamente [13, 42], siendo descargados entonces en aguas superficiales y mares, donde pueden causar diversos impactos debido a su potencial biológico contra flora, fauna y personas [43-47]. Numerosos estudios han confirmado que la presencia de estos fármacos en aguas potables proviene mayoritariamente de las aguas residuales municipales (Fig. 1.10) [17].

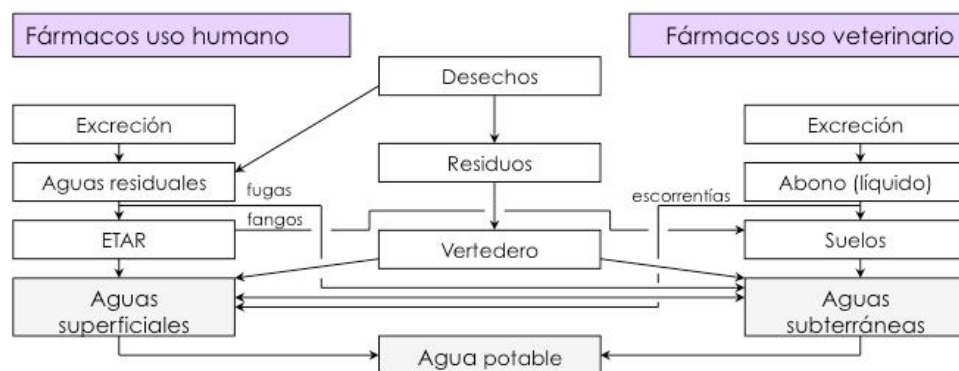


Fig. 1.10- Destino y transporte de fármacos en el medio

La tabla 1.3 clasifica, según la actividad terapéutica, los grupos de fármacos que son más comúnmente encontrados en el medio ambiente.

Tabla 1.3- Fármacos más comúnmente encontrados en aguas residuales y sus concentraciones

Uso terapéutico		Tipo y nombre del fármaco
Antibióticos		Sulfonamidas: sulfametoxazol (0,02-0,58 µg/L); fluoroquinolonas: ofloxacina (6-52 ng/L), ciprofloxacina (6-60 ng/L); bacteriostáticos: trimetoprima (0,11-0,37 µg/L) Penicilina-grupo: penicilina G (<0,025 µg/L)
Analgésicos/Antipiréticos	- Analgésicos/Antipiréticos - Fármacos antiinflamatorios no-esteroides	- Acetaminofeno (10-23,33 µg/L) - Diclorofenaco (0,01-510 µg/L), naproxeno (0,5-7,84 µg/L), ibuprofeno 0,49-990 µg/L), ketoprofeno (0,13-3 µg/L) carbamazepina (0,1-1,68 µg/L)
Fármacos del sistema nervioso central	Estimulantes	Cafeína (3,2-11,44 µg/L)
Fármacos cardiovasculares	- Beta bloqueantes - Reductores del colesterol y triglicéridos	- Propranolol (0,05 µg/L), atenolol (10-730 ng/L), metoprolol (10-390 ng/L) - Ác. clofibríco (0,47-170 µg/L), gemfibrozilo (0,3-3 µg/L), bezafibrato (0,1-7,60 µg/L)
Tratamientos endocrinos	Hormonas esteroideas	17α-etinilestradiol (1 ng/L), estrona, 17β-estradiol, estriol (<10 ng/L)
Diagnósticos de apoyo - compuestos halogenados orgánicos	Medios de contraste yodados para rayos-X	Iopromida (0,026-7,5 µg/L), iomeprol (1,6 µg/L)

Los fármacos pueden tener efectos tóxicos adversos sobre los organismos vivos una vez son liberados al medio ambiente. Estos compuestos son desarrollados para actuar sobre mecanismos metabólicos y moleculares específicos tanto en personas como en animales, además de que normalmente también producen efectos secundarios. Al ser introducidos en el medio ambiente, pueden afectar a través de los mismos mecanismos a animales que tengan órganos, tejidos, células o biomoléculas iguales o parecidas. En animales inferiores, los modos de acción pueden sucederse de muchas otras formas.

Para evaluar la ecotoxicidad de los fármacos se emplean habitualmente tests de toxicidad aguda. Son test estandarizados de acuerdo con las guías establecidas, empleando, en laboratorio, distintos organismos como algas, zooplancton, peces y otros invertebrados (Fig. 1.11) [48].

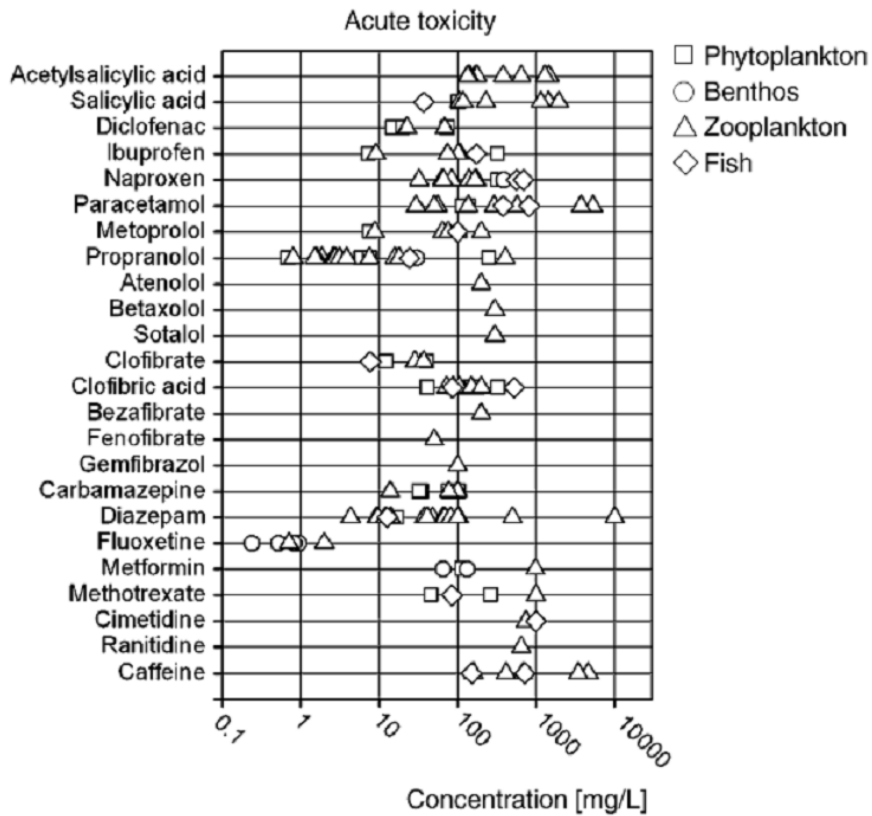


Fig. 1.11- Toxicidad aguda en distintos organismos acuáticos de 24 fármacos de diferentes clases terapéuticas (Fuente: [48])

1.1.2.2.1.3. El fármaco propranolol

El propranolol se utiliza para la hipertensión arterial, los ritmos anormales del corazón, ciertos tipos de tumores, para prevenir la angina (dolor en el tórax), los ataques cardíacos, tratar la frecuencia cardíaca anormal o para combatir otras enfermedades cardíacas. El propranolol se usa también para prevenir migrañas, temblores, ansiedad y pánico. Pertenece a una clase de medicamentos llamados beta bloqueantes. Su función es relajar los vasos sanguíneos, disminuir la frecuencia cardíaca para mejorar el flujo sanguíneo y disminuir la presión arterial. Este fármaco se presenta en forma de tabletas o cápsulas para tomar por vía oral, o en forma de solución líquida o concentrado [49].



Fig. 1.12– Fármaco propranolol hidrocloreuro, envasado para su uso en investigación

Fue el primer beta bloqueante desarrollado con éxito. Tiene alto uso, y se trata de un microcontaminante difícil de eliminar en las ETARs convencionales, siendo su eliminación media de menos del 20%. A esto ha de añadirse que el mecanismo por el cual se elimina principalmente en estas estaciones es por adsorción, en lugar de biodegradación [43]. La no eliminación en las estaciones de depuración ha llevado a la aparición de este fármaco en distintos medios acuáticos (Tabla. 1.4).

Tabla 1.4- Resumen de aparición del fármaco propranolol en diversos medios acuáticos y países (LOD: límite de detección, ND: no detección)

Emplazamiento	Medidas	Ref.
4 Efluentes de ETARs Alrededores Río Guadalquivir, España	Media, mínimo-máximo ($\mu\text{g/L}$): 0,34, 0,03-0,65 0,37, 0,19-0,64 0,21, 0,14-0,29 0,31, 0,10-0,72 Frecuencia de aparición en análisis: 100%	[50]
Efluentes de ETARs que afectan distintas zonas del Parque Nacional de Doñana, España	Media, mínimo-máximo ($\mu\text{g/L}$): 0,32, <LOD-0,70 0,28, <LOD-0,64 0,13, <LOD-40 0,32, 0,04-0,45 0,51, 0,33-0,64	[51]
14 ETARs en Francia (urbanas y rurales)	Media, mínimo-máximo (ng/L): Influentes: 266, 14,4-703, frecuencia de aparición en análisis: 100% Efluentes: 203, 2,6-398, frecuencia de aparición en análisis: 100%	[52]
5 ETARs en Croacia	Media, mínimo-máximo (ng/L): Influentes: 168, 80-290 Efluentes: 290, 100-470	[53]
Efluentes de ETARs en distintos países	Concentraciones en $\mu\text{g/L}$: Francia: 0,01, 0,04 Grecia: 0,01 Italia: 0,01, 0,01, 0,09 Suecia: 0,01 Alemania y Suiza: 0,17-0,29	[19]
Efluente de ETAR, en sureste de Inglaterra	Mínimo-máximo (ng/L): 1,7-85,2	[54]
7 Efluentes de ETARs en Nuevo Méjico, EEUU 1 punto de muestreo en Río East Fork, Ohio, EEUU	Medias en efluentes de 7 ETARs (ng/L): 46, 32, 63, 77, 50, 50, 64 Media en agua de río (ng/L): 23	[18]
Aguas residuales sin depurar en Bosnia y Herzegovina, Croacia y Serbia	Media, mínimo-máximo ($\mu\text{g/L}$): 0,132, <LOD-0,255	[16]
10 puntos a lo largo de la de los ríos Henares-Jarama- Tajo, España	Media de los 10 puntos (ng/L): $2,1 \pm 2,8$ Mínimo-máximo (ng/L): 0,1-7,3 Frecuencia de aparición en análisis: 80%	[55]
4 muestras del río Llobregat, y 3 del afluente Anoia, España	Media, mínimo-máximo ($\mu\text{g/L}$): 0,03, 0,01-0,06	[56]
Río Mankyung, Corea del Sur, 5 puntos a lo largo del río y afluentes	Puntos donde se encontró el fármaco: 1: Media $40,1 \pm 3$ ng/L 3: Media $22,5 \pm 5$ ng/L Puntos de muestreo 2, 4, 5: ND	[57]
Muestreo en estuario del río Yangtze, este de China	6 puntos de muestreo, afectados y no afectados por la emisión de aguas residuales de una ETAR. 3 puntos no afectados, concentraciones medias (ng/L): 25, 0,3, ND 3 puntos afectados, concentraciones medias (ng/L): 142, 51, 31	[58]

Además numerosos estudios han informado sobre el riesgo ecotoxicológico potencial de este fármaco para distintos organismos vivos (Tabla. 1.5).

Tabla 1.5- Toxicidades agudas del propranolol para distintos organismos vivos (EC₅₀: concentración efectiva media para el 50% de los individuos expuestos, LC₅₀: concentración letal media para el 50% de los individuos expuestos)

Especie	Test	Ecotoxicidad (mg/L)	Ref.
V. fischeri (bacteria)	EC ₅₀ (30 min)	61,0	[59]
D. subspicatus (alga)	EC ₅₀ (48 h)	0,70	[60]
S. proboscideus (crustáceo)	LC ₅₀ (24h)	1,87	[61]
A. salina (crustáceo)	LC ₅₀ (24h)	407	[61]
T. platyurus (crustáceo)	LC ₅₀ (24h)	10,31	[62]
H. azteca (crustáceo)	LC ₅₀ (48 h)	29,8	[63]
C. dudia (crustáceo)	LC ₅₀ (48 h)	0,80	[63]
D. magna (crustáceo)	EC ₅₀ (48 h)	7,7	[60]
D. magna (crustáceo)	LC ₅₀ (48 h)	1,60	[63]
D. magna (crustáceo)	EC ₅₀ (24h)	2,70	[64]
D. magna (crustáceo)	EC ₅₀ (24h)	15,87	[61]
O. Latipes (pez)	LC ₅₀ (96h)	11,40	[62]
O. latipes (pez)	LC ₅₀ (48 h)	24,3	[63]
L. minor (lenteja de agua)	EC ₅₀ (GROWTH RATE)	113	[60]

La toxicidad en beta bloqueantes no está extensamente estudiada. Aunque se ha observado que, entre este tipo de fármacos, el propranolol es de los que presenta mayor toxicidad aguda (Fig. 1.11), debido probablemente a que, comparado con los otros de su misma clase terapéutica, posee el mayor coeficiente de reparto octanol-agua (K_{ow}), además de ser un potente estabilizador de membranas [48].

1.1.2.2.1.4. Pesticidas y biocidas

Dentro de las sustancias antropogénicas a las que están expuestas las aguas superficiales, los biocidas y pesticidas son de las más peligrosas. Son compuestos especialmente diseñados para controlar la aparición de plagas, malas hierbas y otros organismos no deseados en zonas urbanas o rurales. Los pesticidas son compuestos designados para la protección de las plantas (especialmente en agricultura). Los biocidas son sustancias químicas sintéticas, o de origen natural o microorganismos, que están destinados a destruir, contrarrestar, neutralizar, impedir la acción o ejercer un control de otro tipo sobre cualquier organismo considerado nocivo para el hombre. Los pesticidas y biocidas normalmente pertenecen a la misma clase de compuestos químicos, incluso con moléculas idénticas.

Mientras que en agricultura las aplicaciones de cada compuesto son específicas para cada cultivo, sus usos en zonas urbanas son diversos. Así, los biocidas se emplean para conservar

cosméticos en botes, también como agentes de protección de materiales o en fachadas y techos, y los pesticidas se emplean en jardines o áreas de césped [65].

Los pesticidas empleados en agricultura pueden acabar en las aguas superficiales principalmente a través de dos vías: por pérdidas difusas desde los suelos agrícolas o por derrames en carreteras o granjas y su posterior lavado hasta el alcantarillado [66-69]. En zonas urbanas, éstos compuestos llegan a las aguas superficiales a través de las aguas residuales de ETARs, o de alcantarillados en redes separativas con las aguas de lluvia [67, 70-72]. También puede ocurrir que algunas granjas estén conectadas a los alcantarillados urbanos y, por tanto, también pasen por las ETARs.

Cuando las aguas no se tratan bien, existe incluso la posibilidad de que lleguen al consumidor. La figura 1.13 muestra los posibles caminos por los que los pesticidas pueden llegar a distintos receptores [73].

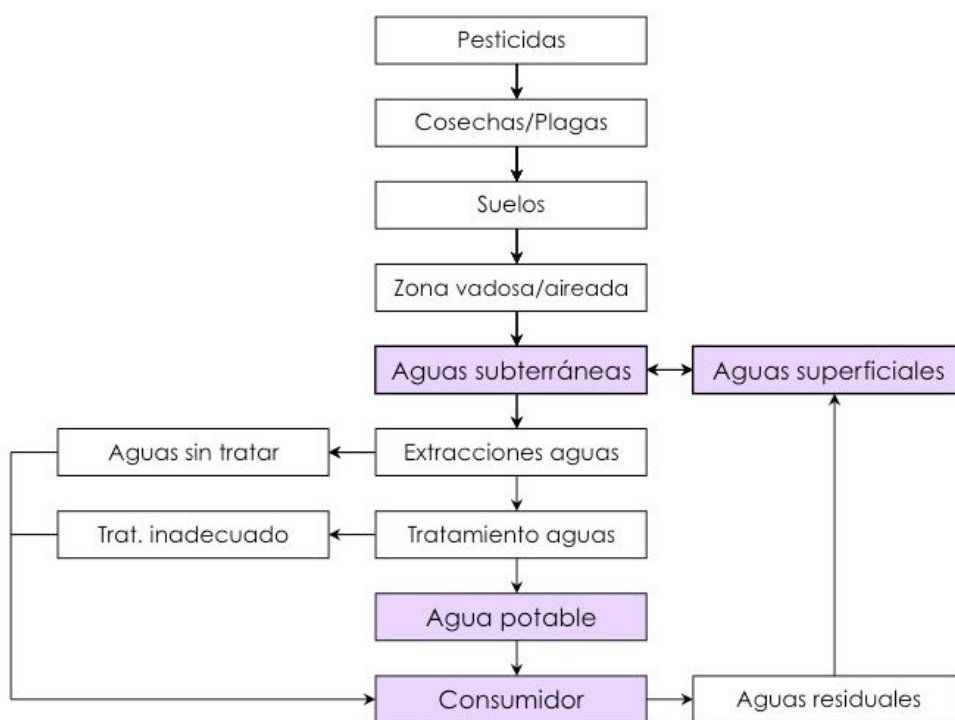


Fig 1.13- Caminos posibles de los pesticidas para llegar a distintos receptores

La figura 1.14 muestra la creciente preocupación de la comunidad científica por la aparición de este tipo de compuestos en aguas residuales, superficiales o subterráneas.

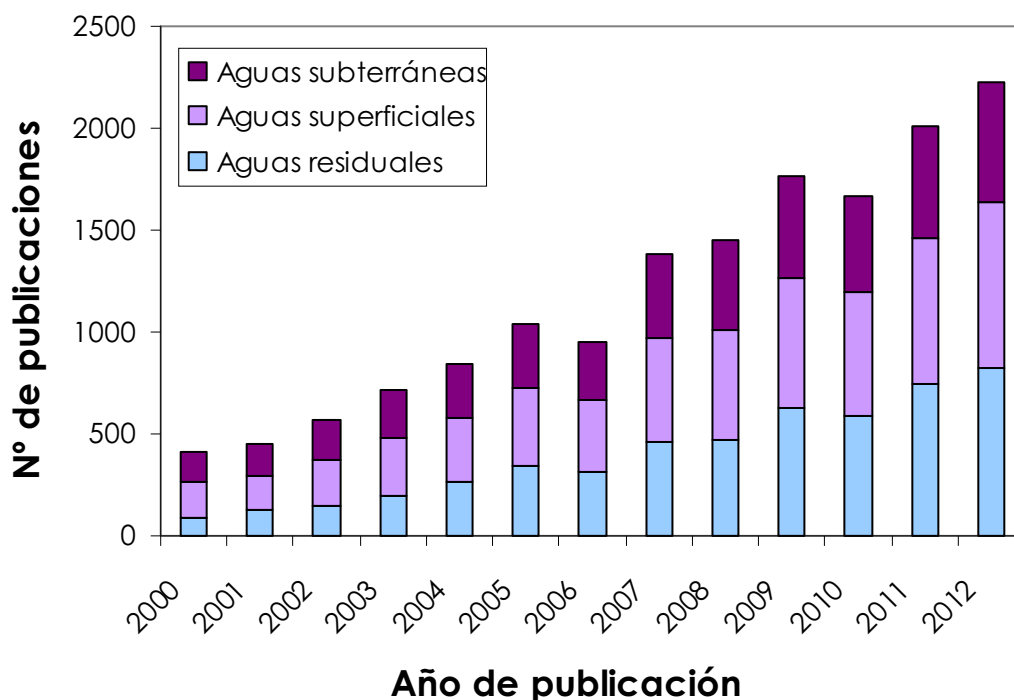


Fig 1.14- Publicaciones desde el año 2000 de presencia de pesticidas/biocidas en aguas residuales, superficiales y subterráneas (fuente: Expert research en Science Direct; subject all fields; palabras clave: occurrence AND (pesticide* OR biocide* OR herbicide*) AND wastewater/surface water/groundwater.

Fecha: 11.02.13)

1.1.2.2.1.5. Productos de cuidado personal

Los productos de higiene personal (PCPs, de las siglas en inglés de *personal-care products*) representan una amplia variedad de miles de sustancias químicas que son utilizadas asiduamente por los humanos (o animales) por razones de salud, o cosméticas. Entre ellas se encuentran fragancias, protectores solares, productos de higiene o suplementos alimenticios [11]. Se tratan normalmente de compuestos orgánicos sintéticos.

Los PCPs llegan al medio ambiente a través de las excreciones o baños, o incluso por su eliminación directa en váteres, sumideros o basuras. Su presencia ha sido identificada y cuantificada en efluentes de ETARs, aguas superficiales [74], aguas potables [75], aguas subterráneas [76], biosólidos [77], estiércol para agricultura [78] y en la biota [79]. La tabla 1.6 muestra las concentraciones de algunos PCPs encontrados a la entrada y salida de ETARs.

Tabla 1.6- Concentraciones de PCPs a la entrada y salida de ETARs (ND: no detección) [41]

Compuesto	Concentración en influyente de ETAR (ng/L)	Concentración en efluente de ETAR (ng/L)
Galaxolida	2510 (790-4443) 1941 9710 (+5090) 16600 (+10700) -	642 (451-1080) 695 32-3750 - 10-25947
Tonalida	990(210-1690) 583 5970 (+3880) 12500 (+7350) -	162 (144-200) 212 24-2670 - 2,1-2151
Benzofenona -1	258 (51-700)	12 (<2-38)
Benzofenona -2	194 (61-403)	4 (<13-13)
Benzofenona -3	1195 (<104-3975)	22 (<80-223)
Benzofenona -4	4152 (2218-6084)	3370 (<10-6325)
Metilparabeno	11601 (4550-30688)	(<3-36)
Etilparabeno	2002 (715-3312)	4 (<0,6-43)
Propilparabeno	3090 (820-8286)	26 (500-600)
Butilparabeno	723 (274-1595)	-
Pentoxifilina	-	533 (500-600)

La figura 1.15 muestra la creciente preocupación de la comunidad científica por la aparición de este tipo de compuestos en aguas residuales, superficiales o subterráneas.

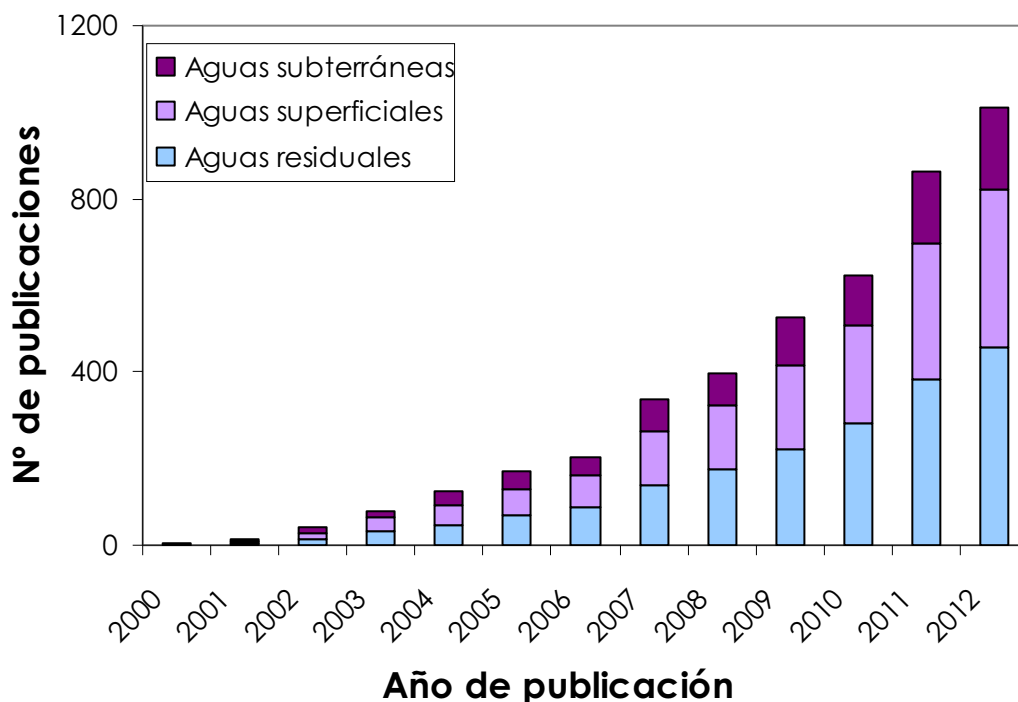


Fig 1.15- Publicaciones desde el año 2000 de presencia de PCPs en aguas residuales, superficiales y subterráneas (fuente: Expert research en Science Direct; subject all fields; palabras clave: occurrence AND ("personal care" OR PCPs) AND wastewater/surface water/groundwater. Fecha: 11.02.13)

1.1.2.2.1.6. Otros microcontaminantes

Hay una gran variedad de compuestos industriales que pueden acabar siendo liberados al medio ambiente. Gran parte de ellos, como los disolventes clorados o los hidrocarburos, están bien identificados y tienen establecidos límites en aguas de consumo, debido a los problemas que presentan. Sin embargo, hay otros productos de su descomposición, no tan bien conocidos ni identificados, que pueden ser considerados como CE [73].

Los retardantes de llama también son considerados contaminantes emergentes. Se emplean en plásticos, textiles y espumas para muebles con la finalidad de reducir su posibilidad de combustión.

Los tensioactivos o surfactantes son otro grupo de sustancias consideradas como emergentes. Entre los tensioactivos se encuentran las sustancias sintéticas que se utilizan regularmente en el lavado y limpieza, como detergentes para lavar la ropa, lavavajillas, productos para eliminar el polvo de superficies, gel de ducha y champús. Cuando se utilizan en la tecnología doméstica se denominan emulgentes o emulsionantes. Fueron desarrollados en la primera mitad del siglo XX y han suplantado ampliamente al jabón tradicional. Hoy en día también se producen tensioactivos a partir de fuentes naturales por extracción, siendo algunos ampliamente aceptados en cosmética natural. Este tipo de compuestos se ha encontrado en efluentes de

ETARs, aguas superficiales y se caracterizan por ser muy persistentes en el medio ambiente [80, 81].

Otro grupo abarca las hormonas y los esteroides. Incluye hormonas sexuales, fitoestrógenos, indicadores fecales y esteroides vegetales. Algunos de estos compuestos están presentes asiduamente en aguas residuales [14, 82]. Muchas de estas sustancias son además consideradas disruptores endocrinos. Según la OMS, un disruptor endocrino es una sustancia exógena, o una mezcla de ellas, que puede alterar las funciones del sistema endocrino, causando así impactos adversos sobre la salud en un organismo intacto o su prole [83-88].

También pueden ser considerados CE los líquidos iónicos. Son sales con bajo punto de fusión, considerados como sustitutos de compuestos industriales volátiles [89]. Incluyen aminas heterocíclicas y sales de amonio cuaternario. Tienen alta solubilidad en agua.

1.1.2.2.1.7. Marco Normativo

Con el objeto establecer un marco para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas, se promulgó la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo [90], modificada por la Directiva 2008/32/CE [91].

Se persigue que esta directiva:

- a) prevenga todo deterioro adicional y proteja y mejore el estado de los ecosistemas acuáticos y los terrestres
- b) promueva un uso sostenible del agua basado en la protección a largo plazo de los recursos hídricos disponibles
- c) consiga una mayor protección y mejora del medio acuático con medidas específicas de interrupción, supresión gradual o reducción progresiva de los vertidos, las emisiones y las pérdidas de sustancias prioritarias
- d) garantice la reducción progresiva de la contaminación del agua subterránea y evite nuevas contaminaciones
- e) contribuya a paliar los efectos de las inundaciones y sequías, ayudando de esta forma a:
 - garantizar el suministro suficiente de agua superficial o subterránea en buen estado, tal como requiere un uso del agua sostenible, equilibrado y equitativo
 - reducir de forma significativa la contaminación de las aguas subterráneas
 - proteger las aguas territoriales y marinas, y lograr los objetivos de los acuerdos internacionales pertinentes, incluidos aquellos cuya finalidad es prevenir y erradicar la contaminación del medio ambiente marino, a efectos de interrumpir o suprimir

gradualmente los vertidos, las emisiones y las pérdidas de sustancias peligrosas prioritarias (Modificación del anexo X de la Directiva 2000/60/CE, de 2007, [92]), con el objetivo último de conseguir concentraciones en el medio marino cercanas a los valores básicos por lo que se refiere a las sustancias de origen natural y próximas a cero por lo que respecta a las sustancias sintéticas artificiales.

Derivada de la anterior, la Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo [93] establece medidas específicas para prevenir y controlar la contaminación de las aguas subterráneas, incluyendo:

- a) criterios para valorar el buen estado químico de las aguas subterráneas, y
- b) criterios para la determinación e inversión de tendencias significativas y sostenidas al aumento y para la definición de los puntos de partida de las inversiones de tendencia.

Asimismo, completa las disposiciones contenidas en la Directiva 2000/60/CE destinadas a prevenir o limitar las entradas de contaminantes en las aguas subterráneas y evitar el deterioro del estado de todas las masas de agua subterránea.

Como complemento de la Directiva 2000/60/CE, surge la Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo [94] relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Con ella se establecen Normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes, según lo dispuesto en el artículo 16 de la Directiva 2000/60/CE, con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales y con arreglo a las disposiciones y objetivos del artículo 4 de dicha Directiva.

Esta directiva establece en su anexo III las sustancias que serán examinadas especialmente con vistas a su identificación eventual como sustancias prioritarias o como sustancias peligrosas prioritarias.

En España, se publica el Real Decreto 60/2011, de 21 de enero [95], modificado por el Real Decreto 1290/2012, de 7 de septiembre [96], que establece las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Este Real Decreto transpone la Directiva 2000/60/CE y adopta también la Directiva 2008/105/CE.

Como complemento a la regulación establecida hasta la fecha en relación con el seguimiento del estado químico de las aguas, se adopta también la Directiva 2009/90/CE de la Comisión, de 31 de julio de 2009 [97], por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas, e incorpora los requisitos técnicos sobre los análisis químicos.

El objeto del RD es por tanto:

- a) establecer NCAs para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes recogidos en el anexo I con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales

b) establecer NCA para las sustancias preferentes recogidas en el anexo II y fijar el procedimiento para calcular las NCA no establecidas en los anexos I y II de los contaminantes del anexo III con objeto de conseguir un buen estado ecológico de las aguas superficiales o un buen potencial ecológico de dichas aguas, cuando proceda.

1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

1.2.1. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN

Históricamente, se han empleado distintos procesos para el tratamiento de aguas residuales, para la purificación y desinfección de aguas potables o para la ultrapurificación de aguas con usos especiales (fármacos o microelectrónicos). En muchos casos las aguas contaminadas por las actividades del ser humano pueden ser tratadas con tratamientos convencionales, como son los biológicos, la adsorción con carbón activo u otros materiales, la oxidación térmica, la cloración, la floculación-precipitación, la ósmosis inversa, etc. Sin embargo, hay casos en los que estos procesos convencionales no son adecuados para alcanzar las regulaciones internacionales, locales o el grado de pureza deseado. En estos casos, se hace necesario utilizar tratamientos alternativos como los llamados "Procesos de Oxidación Avanzados" (POAs). Se trata de técnicas que permiten la total o parcial eliminación de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales, reducen la toxicidad y/o destruyen microorganismos patógenos [98].

Las POAs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [99]. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores [100-102], quienes definieron los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO^{\bullet}). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, poseyendo alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Algunos POAs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados [103]. Así, los POAs son procesos físico-químicos que producen especies altamente oxidantes. Además del radical hidroxilo, existen otras especies oxidantes reactivas (EOR) como el $O_2^{\bullet-} / HO_2^{\bullet}$, o el H_2O_2 , que se pueden formar también en estos procesos y contribuir a la eliminación de contaminantes persistentes.

Según el proceso físico-químico empleado para la formación de estas especies oxidantes, los POAs pueden clasificarse como procesos no fotoquímicos o fotoquímicos. Las técnicas más comunes se presentan en la tabla 1.7 [98].

Tabla 1.7- Procesos de oxidación avanzada

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos	
	Tipo de proceso	Rango de longitudes de onda de radiación (nm)
Ozonización en medio alcalino (O_3/HO^-)	Fotólisis del agua con ultravioleta de vacío (UVV)	<190
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	UV/peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2)	<280
Fenton y procesos relacionados (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ozono (UV/ O_3)	280-315
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y procesos relacionados	UV-Visible hasta 450
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	Hierro cero-valente y UV	UV
Plasma no térmico (descarga corona)	Fotocatálisis heterogénea con TiO_2	UV hasta 380-400
Ultrasonido, descarga electrohidráulica		
Oxidación con aire húmedo		
Oxidación con agua sub/y supercrítica		
Hierro cero-valencia		
Ferrato		

El siguiente cuadro resume las ventajas de estas tecnologías de oxidación sobre los métodos convencionales (Fig. 1.16) [103].

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activo), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales que no emplean especies muy fuertemente oxidantes no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan fangos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Fig. 1.16- Ventajas de los POAs

1.2.2. EL RADICAL HIDROXILO

El radical hidroxilo se caracteriza por tener el segundo potencial de oxidación más elevado, después del flúor, entre los oxidantes típicos (Tabla 1.8).

Tabla 1.8- Potenciales de oxidación de algunos oxidantes [104]

Especie	Potencial de oxidación (V)
flúor	3,03
radical hidroxilo	2,80
oxígeno atómico	2,42
ozono	2,07
peróxido de hidrógeno	1,78
radical perhidroxilo	1,70
permanganato	1,68
ácido hipobromoso	1,59
dióxido de cloro	1,57
ácido hipocloroso	1,49
ácido hipoyodoso	1,45
cloro	1,36
bromo	1,09
yodo	0,54

El radical hidroxilo, además de ser un agente oxidante extremadamente potente, tiene entre otras particularidades: tiempo de vida corto, no selectivo, alta reactividad, fácil de producir, además de otras características señaladas en la figura 1.17.

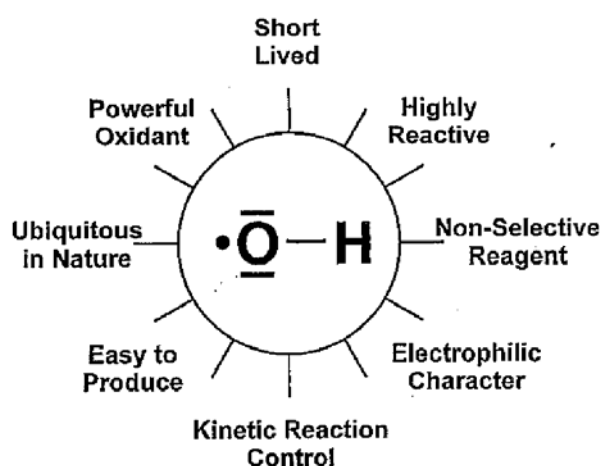


Fig. 1.17- Características del radical hidroxilo

Los radicales hidroxilo formados en los POAs reaccionan principalmente por abstracción de un hidrógeno (ec. 1.1), adición electrofílica sobre un enlace π (ec. 1.2) o por reacciones de transferencia de electrones (ec. 1.3):



R representa una cadena alifática y Ar un grupo aromático. En el caso de los compuestos aromáticos, la hidroxilación del anillo puede ocurrir por la apertura del mismo tras varios ataques de HO^{\bullet} , dando lugar a estructuras conjugadas o ácidos orgánicos. En cualquier caso, el

proceso puede llegar a producir la total mineralización de los compuestos que se quieren degradar [98].

Las velocidades de reacción están limitadas normalmente por la velocidad de generación de los HO^\bullet y la competición de sustancias secuestradoras de HO^\bullet en disolución, más que por la propia reacción de oxidación de los radicales. Los compuestos secuestradores que suelen presentar competencia son la materia orgánica disuelta (MOD) y, en menor contribución, el $HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-}$, Fe^{II} o los propios agentes precursores del radical HO^\bullet (O_3 , H_2O_2 , etc.) [105].

1.2.3. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES MEDIANTE POAs

Los contaminantes emergentes, una vez entran en el entorno, pueden sufrir distintos procesos:

- El compuesto se mineraliza a dióxido de carbono y agua.
- El compuesto no se degrada fácilmente por su carácter lipofílico y queda parcialmente retenido en los fangos de la sedimentación.
- El compuesto se metaboliza hacia una molécula más hidrofílica, y pasa a través de la ETAR llegando a las aguas superficiales correspondientes. Serán estos compuestos los que presenten mayor persistencia en el medio ambiente.

Como ya se ha dicho, la presencia de estos compuestos en las aguas puede presentar problemas ya que son extremadamente resistentes a la biodegradación y en muchas ocasiones presentan efectos tóxicos sobre organismos vivos de todo tipo. Por ello, la comunidad científica se ha preocupado durante las últimas décadas, y de forma creciente (Fig 1.18), por la eliminación de todo tipo de microcontaminantes mediante POAs [24, 27, 40, 104, 106-113].

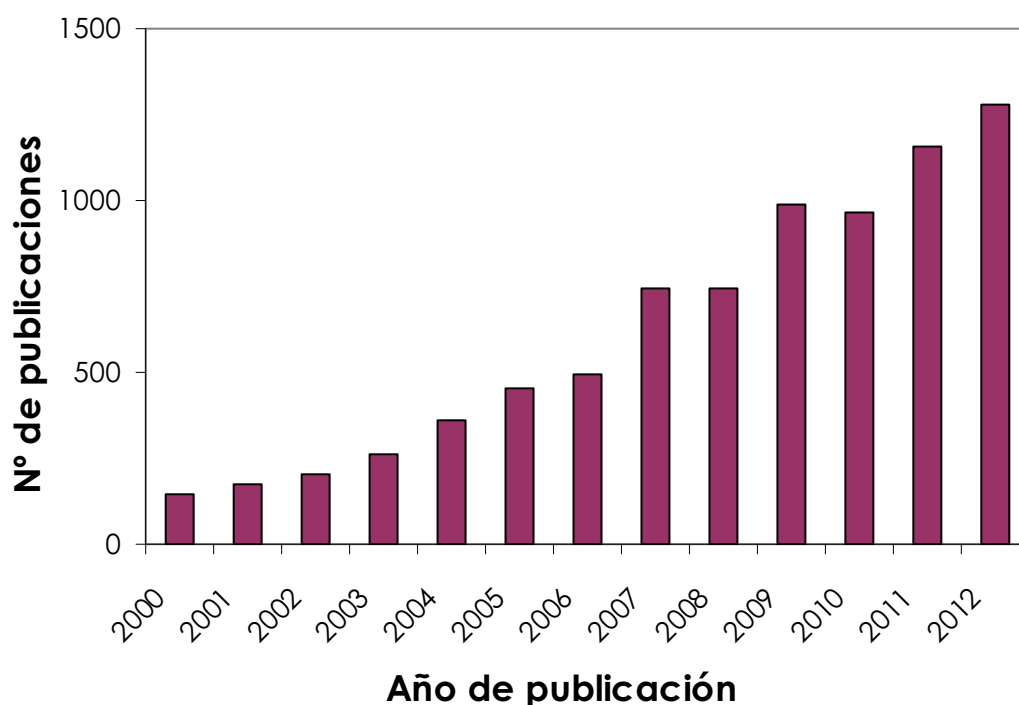


Fig. 1.18- Publicaciones desde el año 2000 sobre POAs (fuente: Expert research en Science Direct; subject all fields; palabras clave: (AOP OR AOPs OR "advanced oxidation") AND (WATER OR WASTEWATER). Fecha: 18.02.13)

La tabla 1.9 muestra el estado actual de utilización de algunos de los POAs y sus eficacias.

Tabla 1.9: POAs; eficacia y estado de desarrollo

Proceso	Eficiencia	Estado de desarrollo
H ₂ O ₂	baja	---
H ₂ O ₂ /hv	alta	Producción
H ₂ O ₂ /catalizador	alta	Producción
H ₂ O ₂ /catalizador/hv	alta	Piloto
O ₃	media	Producción
O ₃ /pH	media	Producción
O ₃ /hv	media	Piloto
H ₂ O ₂ /O ₃	alta	Piloto
H ₂ O ₂ /O ₃ /hv	alta	Piloto
TiO ₂ /hv	baja-media	Piloto
VUV fotólisis	media	Investigación/ Piloto

La selección del mejor proceso (o combinación de procesos) para la depuración de un agua residual es una tarea complicada. Dependerá de los estándares de calidad que deba cumplir el agua y de la combinación de mayor efectividad al menor coste posible [27]. Los factores más importantes a tener en cuenta son:

- la calidad del agua residual inicial
- la calidad final del agua que se ha de alcanzar
- las opciones de tratamientos convencionales existentes
- la eficacia del tratamiento avanzado
- la flexibilidad del tratamiento
- el espacio disponible para los tratamientos
- los estudios económicos realizados
- el análisis del ciclo de vida para conocer el impacto ambiental
- el potencial reuso del agua residual tratada.

Comninellis et al. (2008) [114] propone unas estrategias, con toma de decisiones a seguir, para la selección de los tratamientos necesarios en la depuración de aguas residuales a un coste razonable. Obviamente, el esquema de tratamiento dependerá también de las regulaciones nacionales o internacionales. Para ello, se ha de tener en cuenta el tipo de agua residual a tratar (composición, concentración, biodegradabilidad y toxicidad). Así, la estrategia propuesta sería:

- a. Si el agua residual es biodegradable, se ha de elegir un tratamiento biológico, a no ser que los límites de descarga respecto al carbono orgánico total (COT), toxicidad y otros parámetros físico-químicos ya estén satisfechos (caso muy improbable, especialmente en industriales). Esto es así porque los tratamientos biológicos convencionales son actualmente los más baratos y medioambientalmente compatibles.
- b. Si el agua residual es no-biodegradable, y su contenido orgánico es alto ($\text{COT} > 0,1 \text{ g L}^{-1}$), se ha de elegir un POA como pre-tratamiento antes de un tratamiento biológico posterior. Posteriormente se habrá de evaluar si es suficiente para cumplir con los requerimientos normativos de descarga de efluentes.
- c. Si el agua residual es no biodegradable, y su contenido orgánico es bajo ($\text{COT} < 0,1 \text{ g L}^{-1}$), pero su toxicidad es alta, se ha de diseñar un POA adecuado con la finalidad de reducir esta toxicidad. A continuación es posible que no sea necesario un tratamiento biológico, ya que el efluente del POA puede cumplir con las normativas de descarga, o si no, será enviado a una ETAR pública.
- d. Si el agua residual es no biodegradable, su contenido en COT es bajo así como su toxicidad, pero hay otros requerimientos físico-químicos (por ejemplo que se trate de un efluente coloreado), se ha de emplear algún POA. Con este tratamiento se deberán lograr los requerimientos necesarios para su descarga.

En esta línea, Oller et al. (2011) [27] propone un diagrama con los pasos a seguir en el caso de querer aplicar un POA combinado con un tratamiento biológico para la depuración de un agua residual industrial (tóxica y/o no-biodegradable) (Fig. 1.19).

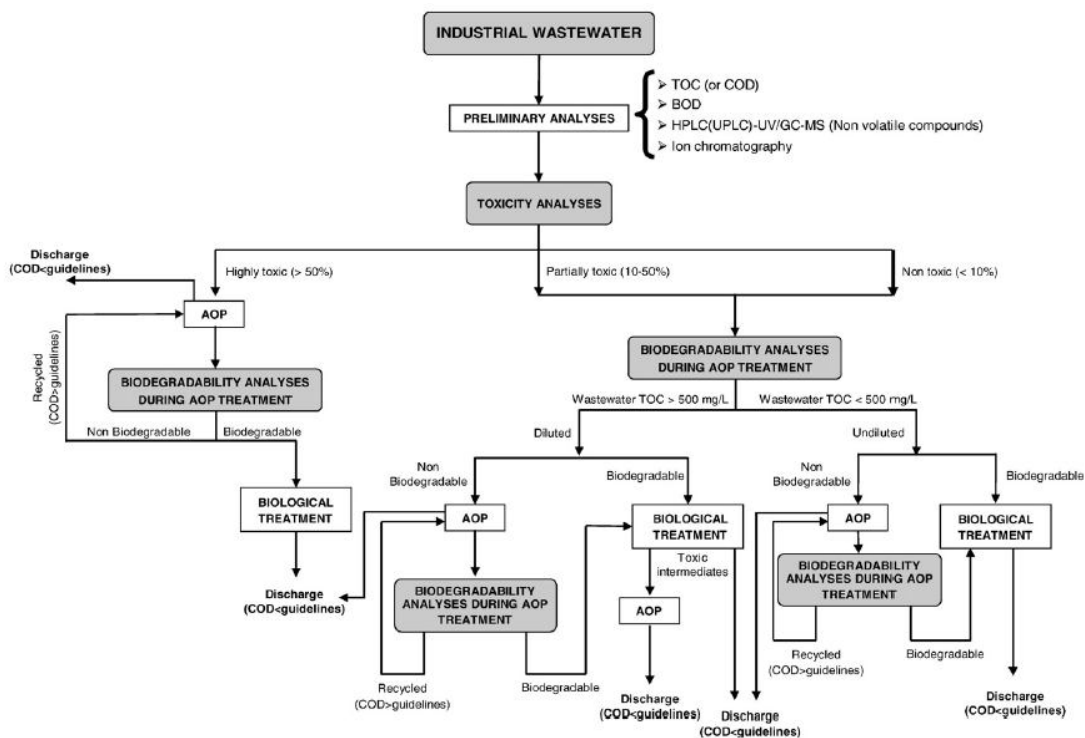


Fig. 1.19- Estrategia para la selección del mejor tratamiento para un agua residual industrial tóxica y/o no-biodegradable (Fuente: [27])

1.2.4. RADIACIÓN UV- FOTÓLISIS

1.2.4.1. FOTÓLISIS DIRECTA

Muchos estudios han demostrado la posibilidad de degradar contaminantes empleando fotólisis directa con UV [115-119], lo cual permitiría el tratamiento de aguas sin necesidad de añadir reactivos químicos. Se ha de tener en cuenta que, por ejemplo, un fotón de 254 nm equivale a 4,89 eV, energía suficiente para producir rupturas homolíticas y heterolíticas en moléculas.

La irradiación directa conduce a la promoción de una molécula del estado fundamental a un estado excitado singlete, que luego puede sufrir un cruce intersistema para producir estados tripletes. Tales estados excitados pueden sufrir, entre otros procesos, homólisis, heterólisis o fotoionización. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales (ec. 1.4):



Estos radicales inician reacciones en cadena y producen productos finales de más bajo peso molecular. En presencia de oxígeno, son posibles las reacciones adicionales con la generación de radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (ec. 1.5) [104, 120].



Aunque su poder oxidante no es muy alto, el radical superóxido puede degradar compuestos aromáticos sustituidos, con alta absorción en el rango UV [121-123].

Entre las fuentes de radiación, las lámparas de baja presión de mercurio (germicidas) son muy simples y económicas.

Generalmente, esta tecnología se combina con otros métodos convencionales. Las limitaciones del proceso son: i) baja eficiencia, ii) aplicable sólo a compuestos que absorben entre 200 y 300 nm, iii) da resultados razonablemente buenos si se trata un único compuesto objetivo.

Se han descrito el mecanismo y los productos de la descomposición UV de contaminantes importantes como DDT, lindano, PCP, TNT y la atrazina [124]. La fotólisis directa a 254 nm resulta efectiva para decolorar colorantes textiles a bajas concentraciones, como el caso del Solophenyl Green BLE [125].

Otros estudios han demostrado cierta capacidad para degradar mezclas de fármacos y PPCPs con lámparas UV de baja presión. Se ha observado que las degradaciones varían mucho dependiendo de si se aplican a los compuestos por separado o en mezcla. Se ha podido observar también que la degradación depende mucho de la absorción UV que presente cada compuesto [115].

Además de para descontaminación química, la radiación UV corta se ha empleado en desinfección desde hace mucho tiempo [126, 127].

La radiación ultravioleta de vacío (VUV), con un rango de longitudes de onda de 140 a 200 nm, tiene distintas e importantes aplicaciones en microelectrónica y como técnica medioambiental, en particular para la producción de agua ultrapura, o en reacciones de degradación de contaminantes.

La fotólisis del agua empleando VUV, da lugar a HO^{\bullet} y H^{\bullet} (ec. 1.6). Esta reacción puede ser empleada para oxidar compuestos orgánicos refractarios, y para iniciar las degradaciones oxidativas de estos compuestos hacia la mineralización [128].



1.2.4.2. FOTÓLISIS INDIRECTA - FOTOSENSIBILIZACIÓN

La fotosensibilización supone la generación, mediante absorción de luz, del estado excitado de un colorante, llamado fotosensibilizador, de manera que éste, durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula presente en el medio circundante, obteniéndose entonces un estado excitado de la misma (fig. 1.20). La nueva molécula excitada, durante su tiempo de vida, puede reaccionar con otras especies químicas (Q) existentes en el medio, dando lugar a productos de reacción o, en caso de que no lo haga, terminará regresando a su correspondiente estado fundamental tras la liberación de su exceso de energía (ΔE) al medio circundante [129].

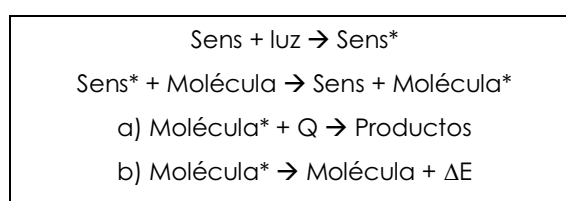


Fig. 1.20- Representación esquemática del proceso de fotosensibilización para un fotosensibilizador genérico (Sens) y una molécula cualquiera. El asterisco (*) representa los correspondientes estados excitados

Cuando se tratan aguas residuales con radiación UV, la presencia de MOD puede disminuir la probabilidad de que ocurra fotólisis directa, ya que ésta va a interferir en la transferencia de la luz a través del medio acuoso, filtrándola o apantallándola. Sin embargo, esta MOD puede interactuar con la luz UV en el caso de que existan fotosensibilizadores en el medio. En este caso se puede ver favorecida la degradación de los microcontaminantes que haya en el agua [40].

Este fenómeno de la fotólisis indirecta para la degradación de contaminantes ha sido estudiado, sobre todo, en aguas naturales en la primera capa iluminada por el sol [130-132]. En estos casos, la luz puede promocionar a un fotosensibilizador hasta su estado triplete de excitación (ec. 1.7). Este estado excitado puede ser desactivado a través de varios caminos, como por ejemplo, la formación de oxígeno molecular singlete (1O_2) cuando esta energía es transferida al oxígeno (ec. 1.8) [133]. El oxígeno singlete es una forma excitada del oxígeno, que puede reaccionar con ciertos microcontaminantes [134].

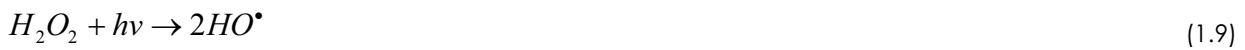


Otro camino de desactivación del $^3MOD^*$ puede ser la reacción del mismo con un microcontaminante directamente, sufriendo una reducción la molécula excitada y produciendo

un radical catiónico intermedio del contaminante, que podrá adentrarse en otras reacciones paralelas hasta llegar a ser oxidado irreversiblemente [130, 135].

1.2.5. UV/H₂O₂

El tratamiento de microcontaminantes empleando la conjunción de radiación UV y peróxido de hidrógeno está vinculado a la generación de radicales hidroxilo a partir del H₂O₂ por la acción de la luz. La molécula de H₂O₂ puede romperse por acción de fotones con energía superior a la de la unión O-O¹, y tiene un rendimiento cuántico casi unitario ($\phi_{HO^{\bullet}} = 0,98$ a 254nm) por lo que produce casi cuantitativamente dos HO[•] por cada molécula de H₂O₂ (ec. 1.9).



Se ha comprobado que la velocidad con la que ocurre la fotólisis del H₂O₂ en agua depende del pH, y aumenta en condiciones alcalinas [104]. Esto se debe a que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO₂⁻) tiene un coeficiente de absorción mayor ($\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) que el propio H₂O₂ ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (ec. 1.10) [98].



La figura 1.21 muestra la secuencia de reacciones que ocurren durante el proceso UV/H₂O₂, empleado en la oxidación de sustancias orgánicas.

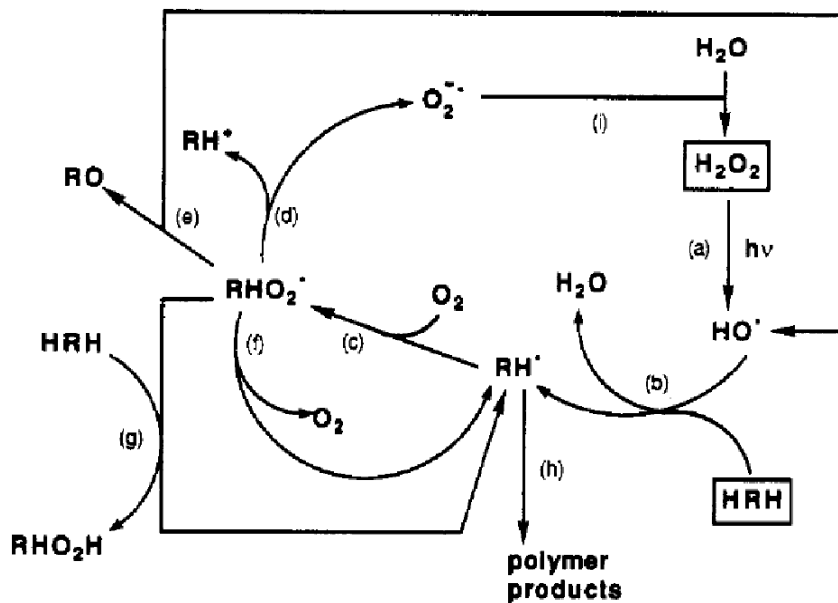


Fig. 1.21- Sistema de reacciones en el UV/H₂O₂ (Fuente: [104])

Los radicales hidroxilo generados a partir de **(a)** la fotólisis del peróxido de hidrógeno (ec. 1.9) reaccionarán con compuestos orgánicos (HRH), principalmente a través de la abstracción de un hidrógeno **(b)**, para producir un radical orgánico (RH^\bullet). Este radical reaccionará rápidamente **(c)** con el oxígeno disuelto, para dar lugar al radical peroxilo (RHO_2^\bullet), iniciando así las reacciones de oxidación térmica, para las que se proponen tres caminos: **(d)** heterólisis y generación de cationes orgánicos (RH^+) y anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$), **(e)** conversión 1,3-hidrógeno y homólisis para dar radicales hidroxilo y compuestos carbonilos, y **(f)** la reacción de vuelta a RH^\bullet y O_2 .

También puede ocurrir que tenga lugar la abstracción de hidrógeno de un compuesto orgánico **(g)** a partir del radical RHO_2^\bullet . En medio acuoso, los cationes reaccionarán por solvólisis y el anión superóxido se desprotonará para dar H_2O_2 **(i)**.

De estos mecanismos de reacción, se deduce también la importancia de la saturación del medio acuoso en O_2 .

La fotólisis del H_2O_2 se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Generalmente se usan lámparas de 254 nm. No obstante, dado que la absorción del H_2O_2 es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210-240 nm.

En este tratamiento, además, se puede aprovechar si otras especies absorben los fotones y se fotolizan directamente, mejorando la eficiencia del proceso de destrucción oxidativa. Como la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución, es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa.

Hay que destacar también que en este proceso, con un exceso de peróxido y altas concentraciones de HO^\bullet , tienen lugar reacciones competitivas que resultan en detrimento de la degradación de los contaminantes. Los HO^\bullet son susceptibles de recombinarse o reaccionar según las ecuaciones (1.11-1.14).



Las reacciones (1.11) y (1.14) consumen HO^\bullet y disminuyen la probabilidad de oxidación. Así, se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H_2O_2 para evitar un exceso que podría retardar la degradación.

El método UV/ H_2O_2 es uno de los POAs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la degradación de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles y plaguicidas, entre otros [25, 104, 117, 119, 136].

El uso de UV/ H_2O_2 ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable, puede almacenarse in situ y posee solubilidad infinita en agua. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, se necesitan altas concentraciones del oxidante.

1.2.6. ULTRASONIDO

1.2.6.1. FUNDAMENTOS

Desde 1990 se ha observado un aumento en el interés por el uso del ultrasonido (US) en la destrucción de contaminantes en aguas [137-140]. Las ventajas del uso de esta tecnología son la seguridad, limpieza, alta penetrabilidad en el medio acuático, alta eficacia de degradación y la no generación de otros contaminantes secundarios [141, 142]. Muchos investigadores interesados en este proceso han publicado estudios en los que se ha demostrado su capacidad para eliminar distintos contaminantes de aguas, como pesticidas, herbicidas, tintes, hidrocarburos, fármacos, etc. [141, 143-151].

La sonólisis, por sí sola, no suele ser atractiva como método a usar a gran escala, ya que requiere de equipamiento caro, y consume gran cantidad de energía. Estos inconvenientes la hacen una técnica difícilmente aplicable para el tratamiento de contaminantes en una depuradora de aguas real. Sin embargo, sigue atrayendo mucha atención si se es capaz de compensar los gastos de operación trabajando en condiciones óptimas, aumentando la velocidad de degradación, reduciendo los tiempos y eliminando la necesidad de añadir reactivos extra [152].

El ultrasonido se define como cualquier frecuencia que sea mayor que el límite superior de audición del ser humano (frecuencias por encima de los 16 kHz). Esta técnica empleando ultrasonido es considerada un POA ya que se produce la generación de radicales HO^\bullet a través de la cavitación acústica. La cavitación se define como un ciclo repetitivo de tres pasos: i) formación de micro-burbujas (nucleación), ii) rápido crecimiento (expansión) durante ciclos de compresión/dilatación hasta el tamaño crítico, iii) colapso violento de las burbujas en el líquido. Las burbujas, en su crecimiento de varios ciclos, irán atrapando en su interior vapor del medio,

hasta alcanzar un tamaño crítico. El radio de las burbujas, antes del colapso, se ha estimado que es del orden de varios cientos de micrómetros, a 20 kHz. El tiempo para el colapso es de menos de 100 ns y el tamaño crítico de las burbujas formadas en el agua es inversamente proporcional a la frecuencia del ultrasonido (Fig. 1.22).

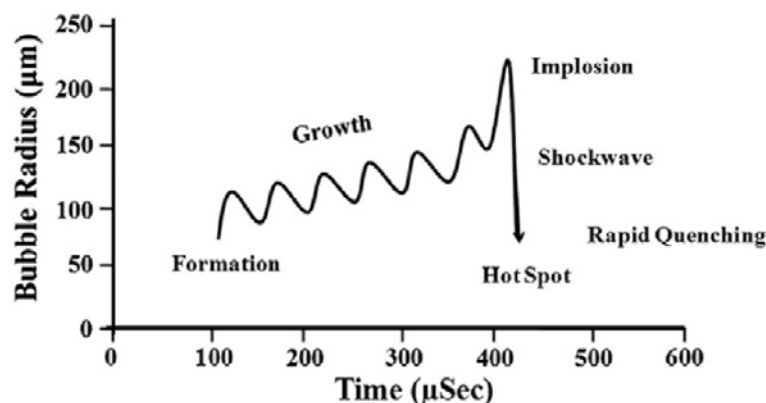
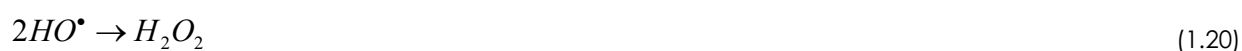
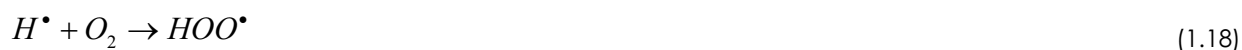


Fig. 1.22- Crecimiento e implosión de burbujas en cavitación durante la irradiación de una solución acuosa por ultrasonido (Fuente: [152])

El brusco colapso de las micro-burbujas genera puntos locales calientes [153]. En este último paso del colapso, la temperatura dentro de la burbuja residual o en los alrededores supera los 2000 K. En este momento, las moléculas de gases disueltos, agua vaporizada y solutos pueden pasar a un estado excitado y disociarse [154]. De la disociación del agua y el oxígeno, pueden formarse radicales HO^\bullet y HOO^\bullet a través de las reacciones expuestas en las ecuaciones (1.15) a (1.19), donde “)))” representa la irradiación ultrasónica [152]. También tienen lugar reacciones paralelas de recombinación de especies, como las de las ecuaciones (1.20) o (1.21), en las que además se genera H_2O_2 , compuesto que podrá ser aprovechado, por ejemplo, al combinar el US con el Fenton [155].



En sonoquímica se definen tres zonas potenciales de reacción: dentro de la burbuja de cavitación, en la zona interfacial entre las burbujas y el líquido madre, y en el medio acuoso. Los compuestos hidrofóbicos con alta volatilidad son fácilmente destruidos empleando este proceso dentro de las burbujas. Por otro lado, la degradación por ultrasonido de compuestos orgánicos más hidrofílicos, de volatilidad baja o no volátiles, resultan más difícilmente oxidables dentro de las burbujas. Estos compuestos, sin embargo, pueden ser degradados indirectamente por los radicales hidroxilo formados. Estos radicales pueden sufrir difusión desde las burbujas de cavitación y la zona de interfase hacia la solución, si existen altos gradientes de temperatura [147, 148, 156].

1.2.6.2. DEGRADACIÓN POR ULTRASONIDO COMBINADO

Se han realizado muchos esfuerzos para mejorar la eficiencia en degradación de los procesos sonoquímicos, encontrándose que el proceso puede mejorar añadiendo distintos catalizadores como TiO_2 , CuO , SiO_2 , cenizas de carbón [152].

La presencia de un catalizador como el TiO_2 puede mejorar el proceso, ya que puede aumentar la disociación de moléculas de H_2O (ec. 1.15) y así aumentar el número de radicales libres y la degradación de contaminantes. La cantidad de catalizador a emplear está influenciada por varios factores. Normalmente a mayor concentración mejor degradación, hasta cierto óptimo. Cantidades excesivas de partículas de TiO_2 pueden dar lugar a fenómenos de apantallamiento. Hay muchos otros factores relacionados con las condiciones de operación del ultrasonido para hallar las condiciones óptimas, como son la frecuencia y la potencia del US, y también el tipo de equipo empleado [157-160].

También se han empleado distintos aditivos químicos en la investigación de la mejora del proceso sonoquímico: compuestos secuestrantes de radicales HO^\bullet y H^\bullet [161-167], H_2O_2 [122, 168, 169], reactivo Fenton [155, 170-172], ozono [173-175].

La combinación del US con el Fenton ($\text{Fe}^{2+/3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) aprovecha las ventajas de los dos métodos generando mayor cantidad de radicales hidroxilo y mejorando la degradación de microcontaminantes. Además, se puede aprovechar la generación del H_2O_2 por el proceso sonoquímico (ec. 1.20, 1.21).

1.2.7. REACCIÓN FENTON Y RELACIONADOS

1.2.7.1. INTRODUCCIÓN

La reacción Fenton, y otras relacionadas, abarcan reacciones de peróxidos (normalmente H_2O_2) con iones de hierro para formar especies activas del oxígeno, que oxiden compuestos orgánicos o inorgánicos.

La historia del Fenton se remonta al 1894, cuando Henry J. Fenton reportó que el H_2O_2 podía ser activado por sales de Fe (II) y oxidar el ácido tartárico [176]. Desde entonces, las reacciones Fenton, y relacionadas, han despertado gran interés por su relevancia en química biológica, síntesis, química de las aguas naturales y el tratamiento de contaminantes peligrosos. Desde 1894 hasta la actualidad se han publicado más de 4.500 artículos científicos relacionados con la reacción Fenton.

Fue en 1934 cuando Haber y Weiss [177] propusieron que la especie oxidante generada en el mecanismo Fenton era el radical hidroxilo (HO^\bullet). Más tarde, en una serie de artículos, Barb et al. (1949, 1951a, 1951b) [178-180] expande y revisa el mecanismo anteriormente propuesto. Más adelante, se hablará de la aceleración de la reacción por la acción de la luz. El Fenton fotoasistido, o foto-Fenton, da lugar normalmente a velocidades de reacción y grados de mineralización mayores que el Fenton en oscuridad (*dark Fenton*).

A lo largo de los años, los investigadores han explorado la posibilidad de emplear la química del Fenton para degradar contaminantes en aguas y suelos. Estos procesos, basados en el mecanismo Fenton, son métodos potencialmente convenientes y económicos para la generación de especies oxidantes que traten residuos químicos. Comparado con otros reactivos oxidantes, el H_2O_2 resulta barato, seguro, de fácil manipulación, y poco agresivo para el medio ambiente, ya que se descompone rápidamente hacia agua y oxígeno. También el hierro es comparativamente un reactivo barato, seguro y amigable con el medio ambiente [112].

1.2.7.2. FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA REACCIÓN FENTON

El mecanismo de descomposición del H_2O_2 en soluciones ácidas, oscuridad y en ausencia de compuestos orgánicos, propuesto por Barb et al. (1949, 1951a, 1951b) [178-180], consiste en una serie de siete reacciones plasmadas en las ecuaciones (1.22-1.28). Esta secuencia será referida como Fenton térmico (no implicando alta temperatura). Fe (II) y Fe (III) representan a todas las especies presentes en disolución con estos estados de oxidación (las constantes de velocidad están tomadas de Pignatello et al. (2006) [112], Neyens and Baeyens (2003) [181] y De Laat and Gallard (1999) [182]).



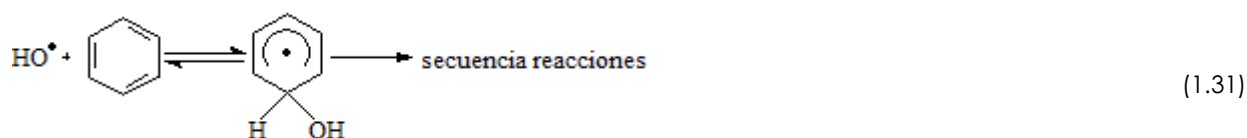
Como puede observarse, el hierro se mantiene en un ciclo entre los estados de oxidación II y III. El radical hidroxilo, responsable de la posterior oxidación de otros compuestos, se forma en la reacción (1.22). A partir de la reacción de formación del radical hidroxilo, también se forma una cantidad estequiométrica de Fe (III), que más tarde precipitará en forma de oxihidróxidos amorfos férricos cuando el pH aumenta desde fuertemente ácido a neutro. Esto va generar una cantidad de fangos no deseados para aplicaciones tecnológicas. Como puede observarse, la velocidad de reacción en la que el Fe (III) vuelve al estado de oxidación II (ec. 1.23), es muchos órdenes de magnitud menor que la (1.22) y por ello se convierte en el paso limitante del mecanismo. Para solucionar este problema, se pueden introducir nuevos factores en la reacción, como la luz, que serán discutidos más adelante. El H₂O₂ puede actuar, además de como precursor del mecanismo, como secuestrante del radical hidroxilo, por eso su concentración ha de estar bien definida (ec. 1.24) [182].

El par Cu (II)/Cu (I) puede jugar el mismo rol que el par Fe (III)/Fe (II).

En la literatura, se suele hacer referencia a las reacciones que comienzan con Fe (III) y H₂O₂ como "tipo Fenton" (*Fenton-like*). Sin embargo, como se puede observar, ambas especies están simultáneamente presentes en la cadena de reacciones (1.22-1.27). Así, realmente resulta innecesaria la distinción desde un punto de vista mecanístico. Esto es especialmente cierto cuando el peróxido de hidrógeno está en exceso y el Fe (II) inicial se oxida rápidamente a Fe (III), actuando el sistema a partir de aquí independientemente de cual fuera la especie de hierro inicialmente añadida [112].

El radical hidroxilo reaccionará con compuestos orgánicos presentes en el medio, principalmente por abstracción de un hidrógeno de enlaces C-H, N-H o O-H, o añadiéndose a enlaces C=C y anillos aromáticos (ec. 1.29-1.31) [183, 184].





Cuando en el medio acuoso hay aire, y por tanto oxígeno, éste puede reaccionar con los radicales formados en las ecuaciones (1.29-1.31) para dar HO_2^\bullet ($\text{O}_2^{\bullet-}$), radicales peroxilo ($\text{R}-\text{OO}^\bullet$) u alcoxilo ($\text{R}-\text{O}^\bullet$) mediante las ecuaciones (1.32,1.33).



La reacción del R^\bullet con el O_2 es muy rápida (constantes de velocidad típicamente del orden de $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) y normalmente irreversible. Los radicales R^\bullet , $\text{R}-\text{OO}^\bullet$ y $\text{R}-\text{O}^\bullet$ pueden acoplarse o desprotonarse para dar moléculas relativamente estables, o también pueden reaccionar con iones de hierro. Los intermedios orgánicos formados en la primera fase de la oxidación pueden reaccionar también con el radical hidroxilo y el oxígeno, llegando tras toda una cadena a la mineralización y convertirse en CO_2 , H_2O y ácidos inorgánicos (si el contaminante tiene heteroátomos).

La degradación de compuestos orgánicos mediante Fenton, normalmente, da resultados óptimos a pH ligeramente por debajo de 3; esto se debe principalmente a la química del Fe (III) y a las especies solubles o no que formará. La presencia, sin embargo, de ligandos de coordinación con el hierro podrá afectar sustancialmente la dependencia con el pH.

1.2.7.3. QUÍMICA DEL HIERRO Y EL PH

En disoluciones ácidas, y sin complejantes, el Fe (II) existe predominantemente como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Esta especie, se hidroliza en agua para dar $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ o $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$. Estas 3 especies normalmente se representan por Fe^{2+} , FeOH^+ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$, respectivamente. Observando la figura 1.23, se puede ver que la mayoría de los iones de hierro estarán como Fe^{2+} a pH inferior a 3.

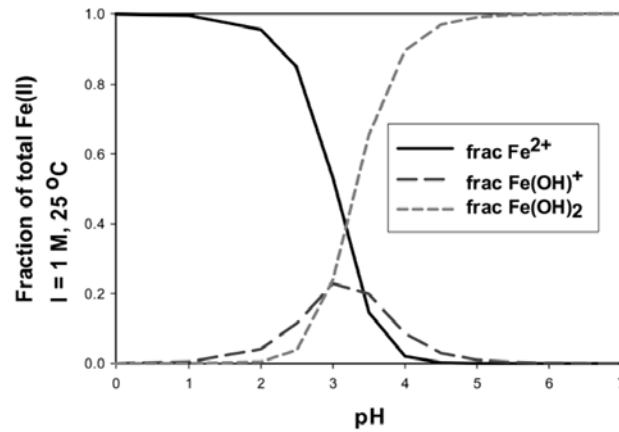
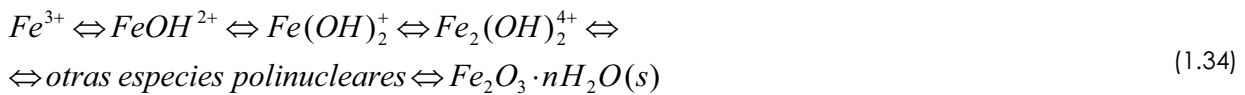


Fig. 1.23- Especiación del Fe (II) en agua en función del pH, fuerza iónica 1 M y 25 °C (Fuente: [185, 186])

Las especies críticas en el Fenton suelen ser las relacionadas con el ión Fe (III). Mientras que las sales ferrosas son bastante solubles en agua, incluso a pH neutro, el ión férrico tenderá a precipitar como oxihidróxidos amorfos de Fe (III) ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O(s)$), tal como se ha comentado antes. El Fe (III) en condiciones ácidas (y sin presencia de H_2O_2) existirá en la forma $Fe(H_2O)_6^{3+}$. A medida que se incremente el pH, esta especie irá sufriendo una hidrólisis paulatina (ec. 1.34), terminando en la precipitación de estos oxihidróxidos férricos [112, 187].



Además, si los dos iones de hierro están presentes y el pH sube por encima de 3, estos suelen co-precipitar a especies de Fe (II) consigo.

Gallard et al. (1999) [188] graficó las especies de hierro (III) y su relativa abundancia en función del pH (Fig. 1.24), los coloides comenzarán a formarse a pHs ligeramente por encima de 3.

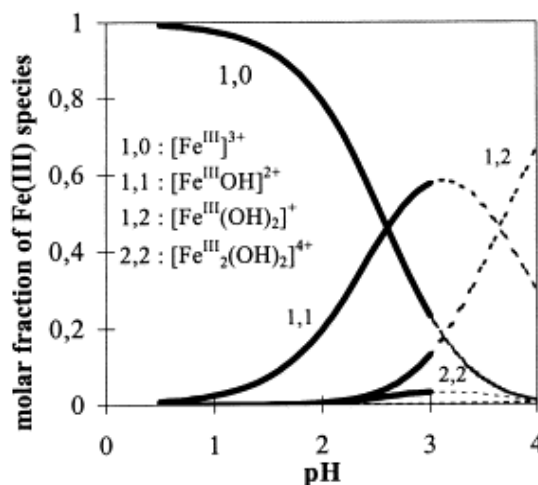


Fig. 1.24- Especiación del Fe (III) en agua a $1 \cdot 10^{-3}$ M de hierro total, fuerza iónica 0,1 M y 25°C (líneas discontinuas indican saturación en oxihidróxidos amorfos de hierro) (Fuente: [188])

1.2.7.4. REACCIÓN DE FENTON FOTO-ASISTIDA

Debido a la fotoquímica del Fe (III), la reacción de Fenton se ve acelerada por la irradiación de las soluciones con luz ultravioleta o visible [189-193]. Es la técnica conocida como foto-Fenton. El Fe (III) complejo puede reaccionar vía transferencia de carga de ligando a metal, disociándose para dar Fe (II) y un ligando oxidado (L_{ox}) [193, 194] (ec. 1.35).



La fotoquímica del Fe (III) resulta ventajosa ya que el hierro reducido puede entonces reaccionar con el H_2O_2 , y producir radicales HO^{\bullet} , y además la oxidación del ligando puede llevar a degradaciones posteriores del contaminante. A esto se le suma que el H_2O_2 , como se ha explicado en secciones anteriores, puede ser fotolizado por la luz UV produciendo más radicales hidroxilo. Se ha de considerar que la fotólisis del Fe (II) resulta insignificante en las longitudes de onda empleadas en Fenton.

1.2.7.4.1. Fotólisis de especies acuosas de Fe (III)

Cuando se tiene una solución acuosa ácida, sin compuestos orgánicos complejantes del hierro, éste estará formando complejos hidroxilo- de Fe (III), como el $Fe(OH)^{2+}$ y el $Fe_2(OH)_2^{4+}$ que absorben luz apreciablemente en la región UV-visible. Estos complejos pueden reducirse para dar HO^{\bullet} y Fe (II) (ec. 1.36). Siendo el $Fe(OH)^{2+}$ la especie más importante por su alto coeficiente de absorción y alta concentración respecto a otras especies del Fe (III).



El rendimiento cuántico ϕ para la formación de Fe (II) en la ecuación (1.32) depende de la longitud de onda empleada. Es 0,14-0,19 a 313 nm y 0,017 a 360 nm [195]. Para un caso común de aplicación de foto-Fenton, se ha investigado que el ϕ para la producción de Fe^{2+} desde sulfato férrico, a pH 3, con una lámpara de media presión de arco de mercurio es de 0,21 [196].

Así, se observa que en soluciones acuosas ácidas, sin compuestos orgánicos complejantes del hierro, la irradiación aportará la producción de más radicales HO^{\bullet} , además de la reducción del Fe (III) para que pueda continuar el ciclo Fe II - III, y aumentar así la velocidad global del proceso de descontaminación.

1.2.7.4.2. Fotólisis de complejos de Fe (III) con ligandos orgánicos

Existe la posibilidad de realizar la modificación del foto-Fenton, en el caso de que en la solución existan compuestos orgánicos capaces de complejar al Fe (III). Se tratará principalmente de compuestos que actúen como ligandos polidentados o agentes quelantes. Estos compuestos tienen la ventaja de presentar coeficientes de absorción más altos que los aquo complejos en las regiones del UV cercano y visible. Su excitación conduce a la formación de Fe^{2+} y un radical ligando, representado en su forma general por la ecuación (1.35) [112]. Un ejemplo bien conocido es la fotoquímica del carboxilato, o el policarboxilato de Fe (III). Por ejemplo, el complejo oxalato de Fe (III) absorbe radiación y resulta eficiente hasta los 500 nm ($\phi = 1,0-1,2$) [197, 198].

Se han realizado diversos estudios con complejantes del Fe (III) para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes. Es el caso del uso del oxalato [199-202], citratos o el ácido glucónico [203]. Otra ventaja de emplear estos complejantes es que, en ciertos casos, se puede trabajar a pHs superiores al clásico empleado en foto-Fenton en torno a 3, ya que estos complejos orgánicos presentan solubilidad a pHs más alcalinos. También existen trabajos en los que se ha aprovechado la presencia de la MOD existente en las aguas para trabajar el foto-Fenton a pHs cercanos al neutro [40, 204, 205].

1.2.8. PHOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

1.2.8.1. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea, usada para descontaminación o desinfección y empleada para el tratamiento de aguas o aire, se puede considerar como uno de los nuevos Procesos de Oxidación Avanzada. Este capítulo se centra principalmente en el uso de la fotocatalisis para la descontaminación de aguas. Esta técnica se basa en el uso de radiación UV para foto-excitar un catalizador semiconductor en contacto con agua y en presencia de oxígeno. A partir de este mecanismo, se generarán especies reactivas que atacarán a los posibles contaminantes presentes, dando lugar a la progresiva rotura de las moléculas hasta llegar, en el caso de compuestos orgánicos, a la mineralización total: CO_2 , H_2O y los correspondientes aniones inorgánicos (cloruros, etc.) provenientes de los sustituyentes de los compuestos orgánicos. En esta técnica, el catalizador puede dar lugar a reacciones tanto de oxidación como de reducción.

Los aspectos más importantes de la fotocatalisis, que la hacen aplicable para la descontaminación de efluentes de aguas, son [206]:

- el proceso tiene lugar a temperatura ambiente y sin sobrepresión

- la oxidación de las sustancias a CO₂ y otras especies inorgánicas puede ser completa
- el oxígeno necesario para la reacción puede ser obtenido directamente de la atmósfera
- el catalizador es barato, inocuo y puede ser reutilizado
- el catalizador puede ser soportado sobre distintos materiales
- la energía para foto-excitar el catalizador puede ser obtenida del sol directamente.

El interés por la fotocatalisis heterogénea comenzó cuando Fujishima y Honda consiguieron en 1972 la separación fotoquímica del agua en hidrógeno y oxígeno empleando el semiconductor TiO₂ [207]. A partir de ese momento, empezaron a aparecer trabajos sobre la obtención de hidrógeno a partir de agua con variedad de semiconductores. Poco a poco, aparecieron trabajos dedicados a la aplicación de la fotocatalisis en el tratamiento de contaminantes y, en los últimos años, ésta ha sido la aplicación más estudiada de esta técnica [98, 111, 208, 209].

1.2.8.2. FUNDAMENTOS DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

En la catálisis heterogénea clásica, el proceso general puede descomponerse en cinco pasos:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie del catalizador
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos
- 3) Reacción en la fase adsorbida
- 4) Desorción del/de los producto/s
- 5) Remoción de los productos de la región interfacial

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la foto-adsorción y la foto-desorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno. El paso 3 contiene todos los procesos foto-electrónicos y puede descomponerse de la siguiente manera:

Paso 3: Reacción en la fase adsorbida:

- 3.1) Absorción de los fotones por el sólido pero no por los reactivos. En la fase adsorbida no hay fotoquímica
- 3.2) Creación de pares de electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y foto-huecos positivos (vacantes electrónicas)

3.3) Reacciones de transferencia de electrones tales como ionisorción (adsorción+ionización, en el caso del O_2 , NO , etc.), neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales, etc.

Si se tiene un catalizador semiconductor de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS o ZnS) y se ilumina con fotones cuya energía es igual o superior a la del bandgap (E_G), estos fotones son absorbidos y se promoverá el paso del electrón de la capa de valencia a la capa de conducción, generando pares "electrón/foto-hueco" (e^-/h^+) (ec. 1.37). Estos pares, en presencia de sustancias atraparoras de los mismos, darán lugar a reacciones redox. Los huecos de la capa de valencia son poderosos oxidantes, mientras que los electrones de la capa de conducción son buenos reductores. Muchas de las fotodegradaciones orgánicas se basan en el poder oxidante de los h^+ , directa o indirectamente.



Fig. 1.25- TiO_2 en su forma comercial Degussa P-25

El semiconductor TiO_2 ha sido ampliamente utilizado en fotocatalisis [208-214]. En el caso del empleo de este catalizador, la energía fotónica necesaria ha de ser de al menos 3,2 eV (anatasa) o 3,0 eV (rutilo). La figura 1.26 muestra el mecanismo de formación del par e^-/h^+ cuando una partícula de TiO_2 es irradiada con la energía adecuada [108]. Esta energía normalmente corresponde a $\lambda < 400$ nm. Se observa en la figura como la excitación fotónica va a promover el electrón desde la capa de valencia a la de conducción.

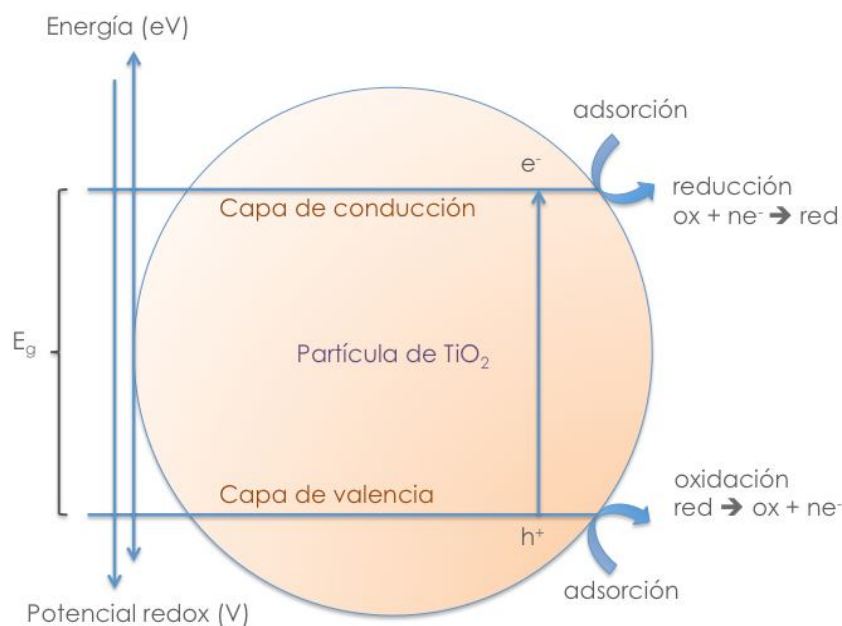
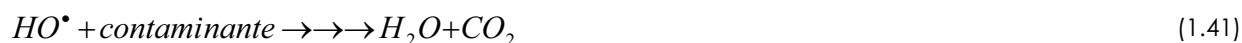


Fig. 1.26- Diagrama de banda de energía de una partícula esférica de TiO_2

Simultáneamente a la absorción de fotones por el catalizador y la generación de pares e^-/h^+ , en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se produce una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras, mientras que el foto-hueco positivo es transferido a una molécula dadora (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del dador al sólido). Cada ión formado subsiguientemente reaccionará para formar los intermedios y los productos finales. Si las cargas formadas en el catalizador no fueran atrapadas, se daría la recombinación de las mismas con disipación de energía.

La cadena de reacciones que tienen lugar en el proceso de la fotocatalisis heterogénea se plasma en las ecuaciones (1.37-1.45) [211]:



Como se observa en la ecuación (1.39), los foto-huecos pueden reaccionar con H_2O o OH^- para dar los radicales hidroxilo que, como ya se había comentado, son poderosos oxidantes. Estos radicales podrán entonces reaccionar con los contaminantes presentes y mineralizarlos hasta sales minerales, CO_2 y H_2O_2 (ec. 1.41).

Los electrones de la capa de conducción pueden ser rápidamente atrapados por el oxígeno molecular adsorbido en la partícula de TiO_2 , siendo reducido al radical anión superóxido (ec. 1.40). Este radical podrá a continuación reaccionar con los H^+ para dar HO_2^\bullet (ec. 1.42). Estas especies reactivas del oxígeno, además del HO^\bullet , podrán atacar a los contaminantes existentes oxidándolos hasta su mineralización (ec. 1.44,1.45).

1.2.8.3. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN

La eficacia y el grado de oxidación logrados en un proceso catalítico son altamente dependientes de un cierto número de parámetros de operación que gobiernan la cinética de la foto-mineralización.

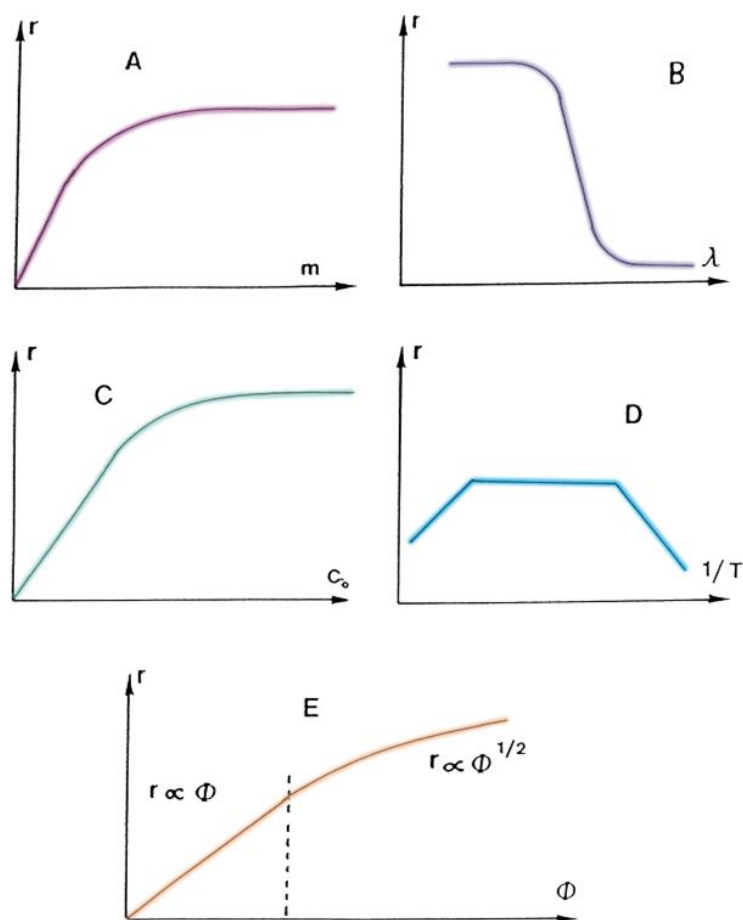


Fig. 1.27- Influencia de algunos parámetros físicos que gobiernan la velocidad de reacción (r) (r suele estar comprendida entre 1 y 0,1 mmol h^{-1}); A: masa de catalizador, B: longitud de onda, C: concentración inicial de reactivo, D: temperatura, E: Flujo radiante [108]

- Masa del catalizador: En general, cuando se trabaja con TiO_2 en suspensión, al aumentar la concentración de catalizador, aumenta el índice de mineralización, hasta llegar a un valor de la concentración a partir del cual ya no aumenta la mineralización [210, 215]. Ese límite dependerá de la geometría y las condiciones de operación del fotorreactor y se corresponde con el punto en el que todas las partículas de catalizador se encuentran iluminadas. Cuando la concentración de catalizador es muy alta, la turbidez va a impedir una mayor penetración de la luz en el reactor (Fig. 1.27A). Por tanto, para cualquier proceso fotocatalítico, hay que encontrar esta concentración de catalizador, y así evitar excesos asegurando una absorción total de los fotones [216].
- Longitud de onda: Según el catalizador empleado, el uso de las distintas fuentes de luz, de diferentes longitudes de onda, tiene fuerte impacto sobre la velocidad de reacción. La variación que experimente esta velocidad, en función de la longitud de onda, dependerá del espectro de absorción del catalizador, con un valor umbral mínimo de la longitud de onda correspondiente a su bandgap (Fig. 1.27B). Para el TiO_2 , con un $E_G=3,02$ eV, es necesaria una $\lambda \leq 400$ nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A) [217].
- Concentración inicial de contaminante: Tradicionalmente se ha dicho que la desaparición del contaminante en fotocatalisis sigue inicialmente una cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [206, 217]. Según este modelo (ec. 1.46), la velocidad de reacción (r) es proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato (θ_x) y a la constante cinética de la reacción (k_r), dependiendo también de la concentración de contaminante (C) y de la constante de adsorción (K) del reactivo.

$$r = \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (1.46)$$

A medida que avanza la oxidación y el contaminante se va degradando, la superficie de catalizador cubierta disminuye, siempre y cuando los productos de reacción no queden adsorbidos en la superficie. Para disoluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M),

K_C se hace $\ll 1$ y la reacción se hace de orden aparente uno, mientras que, a concentraciones mayores de $5 \cdot 10^{-3}$ M, K_C se hace $\gg 1$, y la velocidad de reacción es máxima y de orden aparente cero (Fig. 1.27C) [218].

- Temperatura:

A causa de la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente. La verdadera energía de activación es nula y la energía aparente de activación experimental (E_a) es muy pequeña (pocos kJ mol^{-1}) en un rango medio de temperaturas entre 20 y 80 °C. Esto significa que la temperatura se puede considerar como un parámetro secundario.

A temperaturas muy bajas ($-40 \text{ °C} \leq T \leq 0 \text{ °C}$), la actividad disminuye y la energía de activación E_a se vuelve positiva, mientras que, a temperaturas "altas" ($T \geq 70\text{-}80 \text{ °C}$), para diversos tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye y la energía de activación aparente se vuelve negativa (Fig. 1.27D). Como consecuencia, la temperatura óptima está generalmente comprendida entre 20 y 80 °C.

El hecho de que los procesos fotocatalíticos puedan funcionar sin aporte de calor hace que sean atractivos para propósitos medioambientales (purificación fotocatalítica de agua). No hay necesidad de malgastar energía en calentar agua que posee una alta capacidad calorífica [218].

- Flujo radiante:

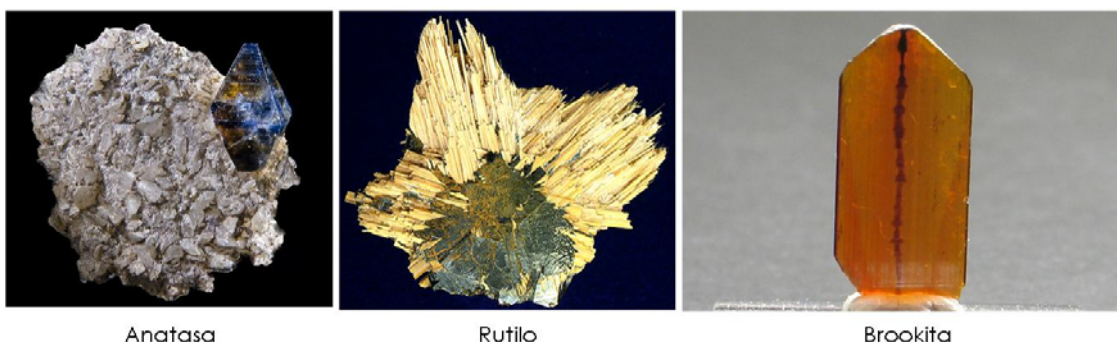
Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción r es proporcional al flujo radiante Φ (Fig. 1.27E). Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso fotocatalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, alrededor de los 250 W m^{-2} [217], la velocidad de reacción r se vuelve proporcional a $\Phi^{1/2}$, lo que indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, favoreciéndose la recombinación electrón-hueco. En cualquier dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía será aquella en la que la luz se corresponda con el dominio dentro del cual r sea proporcional a Φ .

- pH:

El pH de una disolución acuosa también puede afectar de forma significativa al comportamiento del TiO_2 , influyendo en la carga de las partículas, el tamaño de los agregados y sus formas, y las posiciones de las capas de conducción y valencia. Sin embargo, se ha visto que no hay una dependencia excesivamente fuerte a pHs entre 4 y 10 [206]. Trabajar fuera de estos pHs igualmente no tendría utilidad medioambiental ni económica.

El pH por el cual la superficie de un óxido está descargada es el llamado Punto de Carga Cero (PZC, *point of zero charge*), que en el TiO_2 dependerá del método de producción empleado (4,5~7) (Degussa P-25: $\text{pH}_{\text{PZC}}=6,9$). En el PZC del TiO_2 , la interacción entre las partículas del fotocatalizador y el contaminante es mínima debido a la ausencia de fuerzas electrostáticas. Si se trabaja con $\text{pH} < \text{PZC}$, la superficie del catalizador se cargará positivamente ejerciendo una atracción electrostática hacia los compuestos que se encuentren cargados negativamente. A $\text{pH} > \text{PZC}$, la superficie estará cargada negativamente y repelerá compuestos aniónicos [111]. Es preferible no trabajar cerca del PZC, ya que la ausencia de fuerzas de repulsión entre las partículas de catalizador, hace que se formen agregados que tienen más facilidad para la precipitación, y se hace necesaria una mejor agitación. Además, el aumento en el tamaño de estos agregados tendrá repercusión sobre la capacidad de la disolución para transmitir y/o absorber la luz.

1.2.8.4. EL FOTOCATALIZADOR TiO_2 : CARACTERÍSTICAS Y AVANCES



Anatasa

Rutilo

Brookita

El dióxido de titanio es el catalizador más investigado debido a su alta foto-actividad, bajo coste, baja toxicidad y buena estabilidad térmica y química [219, 220]. Existe en tres polimorfos distintos: anatasa, rutilo y brookita [221], de los cuales el rutilo es la forma más estable. Los tres polimorfos pueden ser sintetizados en laboratorio. En todas sus formas, el átomo de titanio (Ti^{4+}) se encuentra coordinado con seis átomos de oxígeno (O^{2-}), formando el octaedro TiO_6 . En la anatasa los octaedros comparten esquinas/vértices, dando una estructura tetragonal, en el rutilo el octaedro comparte cantos, dando estructuras tetragonales, y en la brookita se comparten ambos, cantos y esquinas, para dar una estructura ortorrómbica (Fig. 1.28).

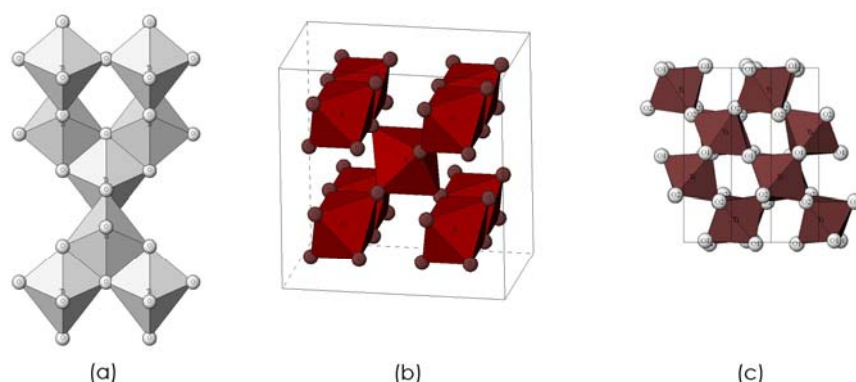


Fig. 1.28- Estructuras cristalinas del TiO_2 , (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita [222]

El TiO_2 es un semiconductor de tipo n , debido a la deficiencia de oxígeno. El bandgap es, como se ha mencionado antes, de 3,2 eV (anatasa), 3,0 eV (rutilo) y para la brookita de $\sim 3,2$ eV. Los polimorfos más importantes por sus aplicaciones son la anatasa y el rutilo. Sus principales características están definidas en la tabla 1.10 [211].

Tabla 1.10- Propiedades físicas y estructurales de la anatasa y el rutilo (TiO_2)

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Peso molecular (g/mol)	79,88	79,88
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	1825	1825
Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	2900	2500
Absorción de luz (nm)	<390	<415
Dureza Mohr	5,5	6,5-7,0
Índice refractivo	2,55	2,75
Constante dieléctrica	31	114
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Densidad (g/cm^3)	3,79	4,13

El TiO_2 fue empleado por primera vez, para la eliminación de contaminantes, en 1977 cuando Frank y Bard reportaron la reducción de CN^- en aguas [223, 224]. A partir de aquí, hubo un aumento sustancial de trabajos en esta área empleando el TiO_2 para la purificación de agua y

aire [211, 219, 225]. Otros hitos importante en las aplicaciones del TiO_2 fueron su utilización en superficies anti-vaho, y autolimpiantes, debido a las propiedades altamente hidrofílicas del TiO_2 foto-excitado [226], y, por otra parte, el uso del nano dióxido de titanio en un colorante fotosensibilizador para células solares (DSSC) [227]. La figura 1.29 muestra diversas aplicaciones encontradas hasta el momento para este material [228].

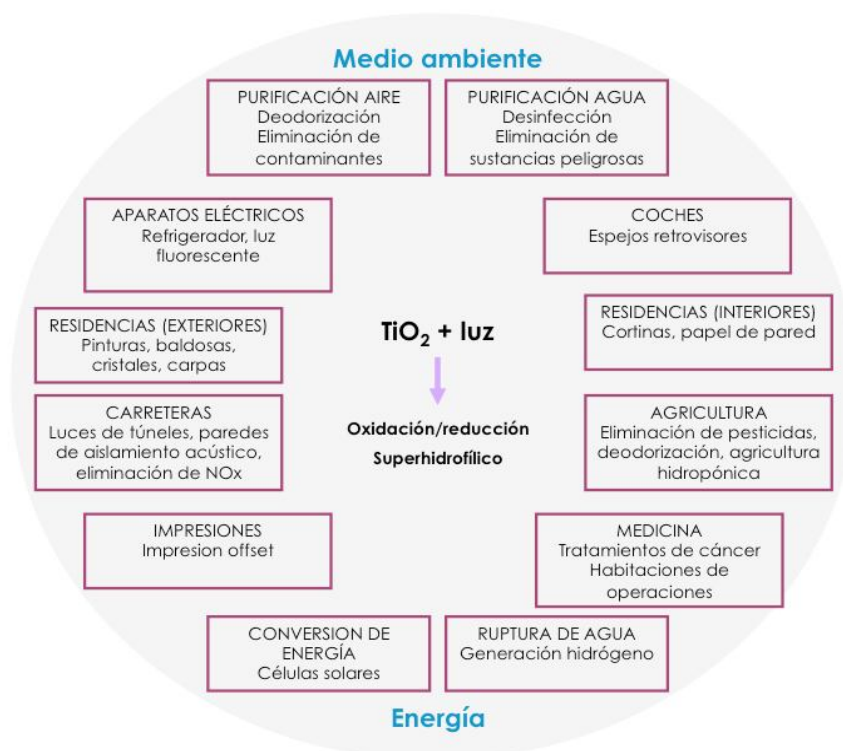


Fig. 1.29- Aplicaciones del TiO_2 en fotocatalisis

Hasta el momento, el catalizador más empleado para la investigación en tratamientos de aguas, ha sido el TiO_2 Degussa P-25. Éste catalizador se emplea incluso como estándar de referencia a la hora de comparar la fotoactividad de otros [229]. Las finas partículas del P-25 se han empleado mayoritariamente en suspensión, dada su elevada superficie activa, que permite la generación de gran cantidad de especies reactivas del oxígeno. Cuando se emplea el catalizador fijado a una superficie inerte, se reduce el número de sitios activos y se dificulta la transferencia de masa. Esta inmovilización normalmente hace más complicada la operación, ya que la penetración fotónica puede no alcanzar cada superficie activa para su fotoactivación. Es por ello, que se suele preferir el TiO_2 en suspensión, aunque ello requiera un paso adicional para la separación posterior del catalizador del agua. Esta separación se hace crucial para evitar las pérdidas de catalizador y la introducción de nuevos contaminantes en las aguas ya tratadas [230]. La recuperación del catalizador puede tener lugar mediante sedimentación convencional [231, 232] (Fig. 1.30), filtración de flujo cruzado [233] o filtración con membrana [234, 235].

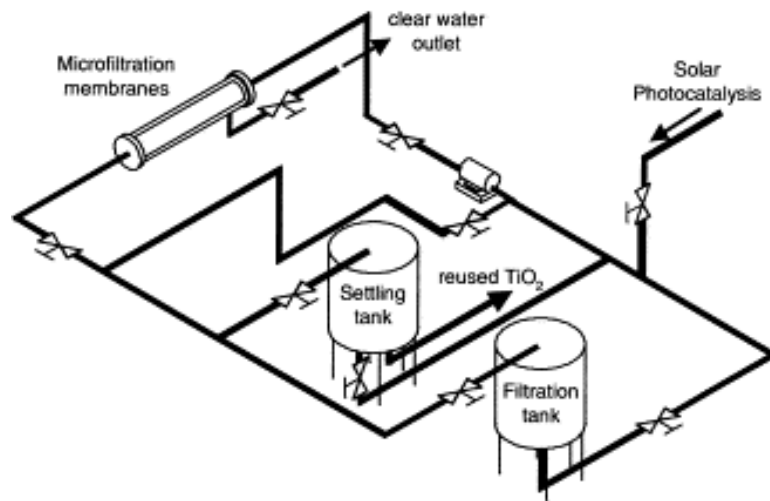


Fig. 1.30- Esquema de proceso de sedimentación del TiO_2 en planta piloto propuesto por Fernández-Ibáñez et al. (2003), basado en llevar la disolución con TiO_2 hasta el pH de su punto isoelectrico y favorecer así la formación de coloides (Fuente: [231])

En el caso de que se emplee la filtración con membranas, todavía quedan muchos parámetros de operación por optimizar, como los tipos de membranas, el tamaño de poro y las obstrucciones, la regeneración o *back-washing* y el *fouling* [111].

También aparecen estudios que han utilizado inmovilizadores del catalizador de tamaño de micras para su fijación, mejorando el contacto con los contaminantes y previniendo los problemas asociados a las membranas [236, 237]. Otros inmovilizadores incluyen la fijación del catalizador en carbón activo [238], cerámicas mesoporosas [239], fibras [240] (Fig 1.31a) o incluso sobre membranas [241] (Fig 1.31b).

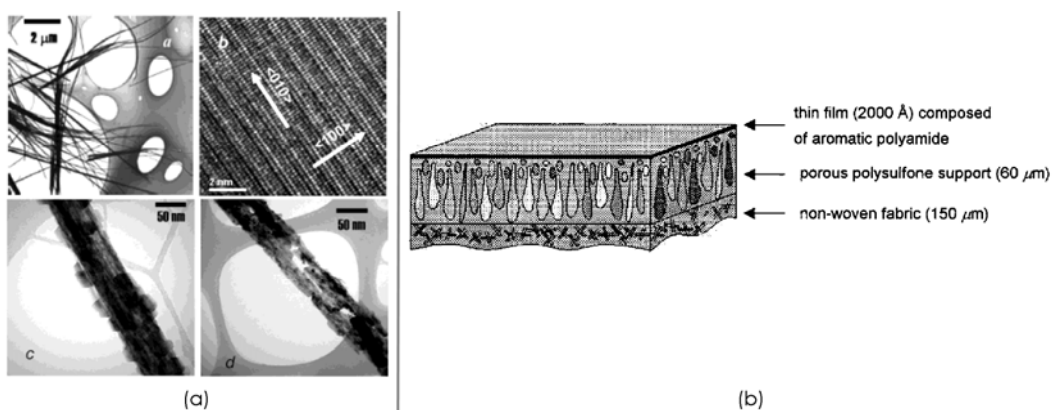


Fig. 1.31- Ejemplos de catalizador TiO_2 soportado; (a) fibras de titanio de 40-100 nm de grosor y 30 μm de largo, con monocristales de anatasa de 10-20 nm [240], (b) membrana de ósmosis inversa compuesta por híbrido orgánico/inorgánico, con poliamidas aromáticas, soportando partículas de TiO_2 nonométricas [241]

1.2.8.5. REACTORES EN FOTOCATÁLISIS

1.2.8.5.1. Visión general

Los reactores fotocatalíticos pueden ser clasificados en dos tipos: (1) reactores con el fotocatalizador en suspensión con una buena agitación o (2) reactores con el fotocatalizador inmovilizado en soportes continuos inertes [242] y, dentro de éstos, pueden utilizarse lechos fluidizados, lechos de relleno, o paredes catalíticas (Fig. 1.32) [216]. En cuanto al tipo de contacto (Fig 1.33), puede utilizarse flujo en cascada, flujo descendente o la propia suspensión. Por lo que respecta a la geometría, se han utilizado diversos tipos de reactores: anular, tubular, balsa, etc.

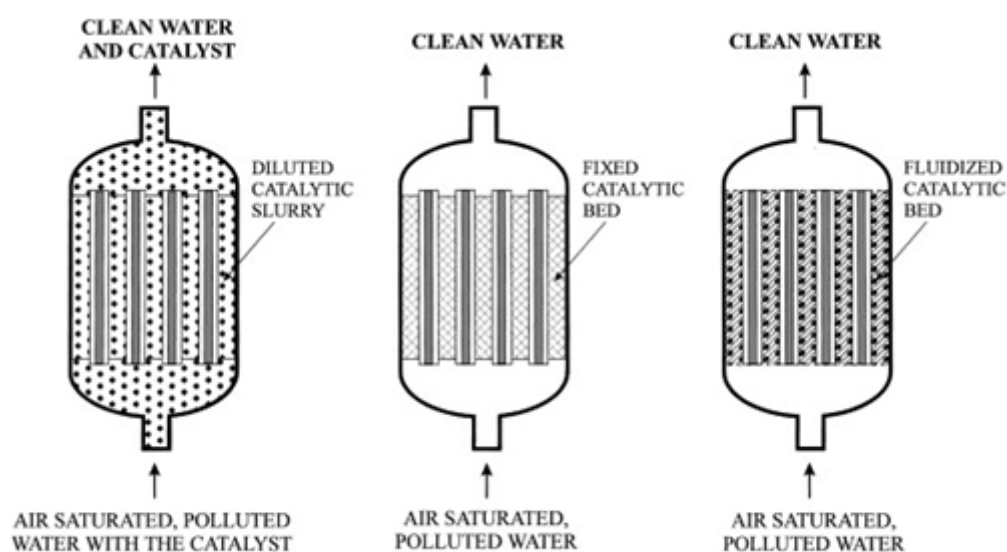


Fig. 1.32- Reactores fotocatalíticos para fase líquida, empleando luz artificial; con el catalizador en suspensión, en lecho fijo y en lecho fluidizado

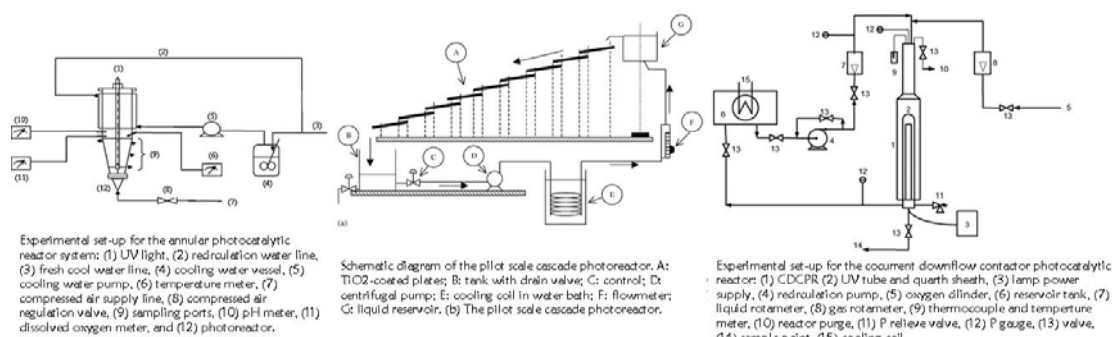


Fig. 1.33- Algunas instalaciones en fotocatalisis según distintos tipos de reactores; (a) reactor anular con catalizador en suspensión, (b) reactor en cascada, (c) reactor de contacto de flujo descendente

Los factores más importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico son la superficie total irradiada de catalizador por unidad de volumen y la distribución de la luz dentro del mismo [243]. Los reactores con el catalizador en suspensión, normalmente, llevan asociada una ratio elevada de superficie de fotocatalizador por unidad de volumen, mientras que las configuraciones en lecho fijo están normalmente asociadas a limitaciones en la transferencia de masa y en la absorción de luz. La irradiación de la luz hasta el fotorreactor puede ser directa o difusa. Cuando es directa, los fotones alcanzan directamente al fotocatalizador activándolo, mientras que en la difusa se hace uso de reflectores de luz parabólicos para hacer llegar la radiación al fotocatalizador [216]. La posición correcta luz-fotorreactor es esencial para asegurar una buena distribución del flujo fotónico dentro del reactor y la máxima transmisión de luz.

Otro tipo de reactor, que tiene la ventaja de emplear el catalizador en suspensión y que resuelve el problema de tener que separarlo tras el tratamiento, es el reactor híbrido fotocatalítico-membrana. Otra mejora que presenta es el reducido tamaño de la instalación. Un inconveniente, puede ser el hecho de que la membrana interfiera sobre la cantidad de luz absorbida por el catalizador. En estos reactores, el catalizador puede estar depositado sobre la membrana o suspendido en el agua. Este sistema permite la operación continua sin pérdidas de partículas de catalizador a la vez que se puede controlar independientemente el tiempo de residencia del agua contaminada. Una vez que el agua ha cumplido con el tiempo necesario puede abandonar el reactor a través de la membrana, siendo filtrada a su paso a través de ella. Si el catalizador está inmovilizado en la membrana, ésta va a funcionar como soporte de las partículas de catalizador y como barrera frente a las distintas moléculas orgánicas del agua. En estos casos, la reacción tiene lugar sobre la superficie de la membrana, o en los poros de la misma. Dependiendo de la calidad final del agua buscada y de los tamaños de partícula, las membranas serán de micro, ultra o nano filtración [244-246].

1.2.8.5.2. Reactores Solares

Cuando se emplea luz artificial en la fotocatalisis, la producción de fotones suele ser el factor dominante en los costes de operación. Por tanto, la tecnología empleando luz solar parece más apropiada cuando se habla de un uso industrial, además de reducir la huella de carbono [247]. Desafortunadamente, no más del 3-4% del flujo solar que llega a la Tierra es aprovechable para activar un fotocatalizador como el TiO_2 [216].

A la hora de diseñar y optimizar reactores solares, hay una gran variedad de factores a tener en cuenta que hacen complicada la comparación entre distintos modelos. Entre estos factores cabría citar: condiciones de operación, diseño de catalizadores y preparación, fluctuaciones en la intensidad solar, distribución de flujo y otros niveles de detalle. Algunos de los sistemas más utilizados son: los dispositivos de concentración solar, los reactores solares no concentradores o los reactores cilíndrico-parabólicos compuestos (Fig. 1.34).

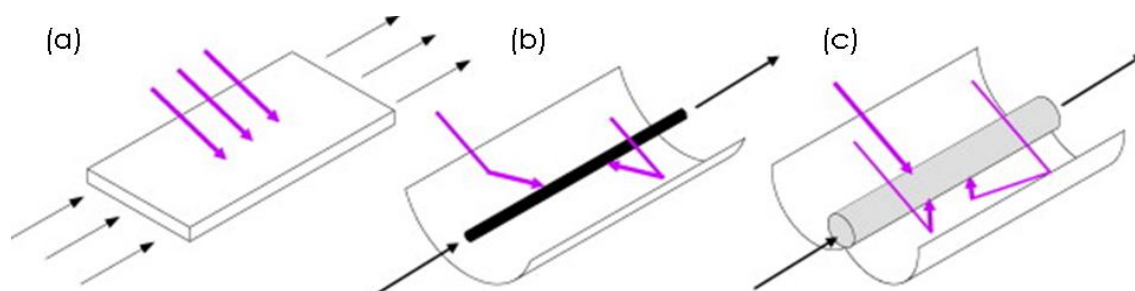


Fig. 1.34- Diseños para reactores fotocatalíticos solares; (a) no concentradores, (b) concentradores (CCP), (c) parabólico compuesto [206]

Los primeros reactores diseñados para fotocatalisis fueron desarrollados en los años 80 con los *captadores cilíndrico parabólicos (CCPs)* [248], dentro del tipo de *dispositivos de concentración solar*. El captador solar cilíndrico-parabólico consiste en una estructura que soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del captador sea siempre perpendicular a los rayos solares (Fig. 1.35). El factor de concentración de estos dispositivos suele estar entre 5 y 20. Sin embargo, estos reactores resultan poco aplicables para descontaminación de aguas, ya que ésta se calienta, la mayoría de los fotones no son usados eficientemente, sólo aprovechan la radiación directa y el coste es elevado [110].

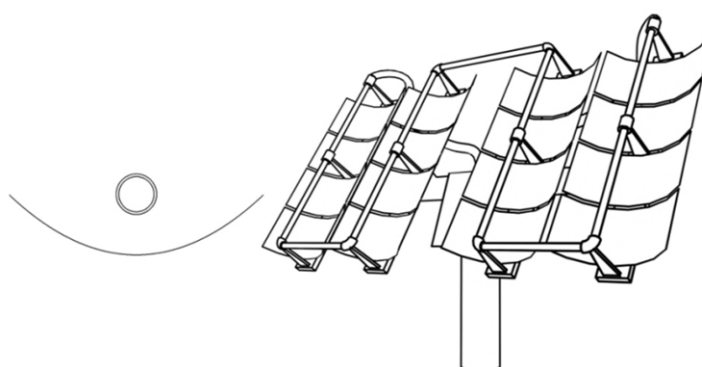


Fig. 1.35- Típico diseño para dispositivos tipo CCP, y perfil del reactor [247]

Más tarde, a comienzo de los 90 aparecen los *reactores solares no concentradores* como alternativa a los anteriores. Éstos son sistemas estáticos, que carecen de mecanismos de seguimiento del sol. Habitualmente consisten en una plancha plana estática orientada hacia el Ecuador, con una inclinación específica dependiendo de la latitud del lugar. Sus mayores ventajas son su simplicidad, el bajo coste de manufacturación, que sus estructuras de soporte son más sencillas y baratas de instalar, el área requerida para la instalación es menor y da la

posibilidad de aprovechar la luz difusa. Por otra parte, el diseño de estos equipos presenta algunos inconvenientes, ya que requiere de materiales resistentes al clima y a la luz ultravioleta además de tener que ser inertes a químicos. Dentro de este tipo, se encuentran los reactores planos estáticos, y los concentradores cilíndrico-parabólicos compuestos (CPCs) [110, 206].

Los captadores solares planos estáticos, pueden ser clasificados en [249]:

- Reactor de flujo de película, consistente en una placa inclinada sobre la que cae va resbalando el agua a tratar lentamente. El catalizador suele estar fijado sobre la superficie inclinada y el fluido al aire libre.
- Reactor de placa cerrada, consistente en dos placas entre las que circula el flujo con una pared de separación. El catalizador puede estar fijado o en suspensión.
- Reactor tubular, consistente en una serie de tubos de tamaño variable conectados en paralelo para poder tratar mayores caudales que en la superficie plana. El fotocatalizador está en suspensión.
- Estanque solar, consiste en una especie de piscina con muy poca profundidad donde el agua que se quiere tratar es expuesta a la radiación solar, con o sin agitación. El fotocatalizador está en suspensión.

Los captadores solares planos estáticos son, en principio, más económicos que los CCPs ya que no tienen partes móviles o mecanismos de seguimiento del sol, aunque también resultan menos eficientes a la hora de captar la luz solar. Otra desventaja es que requieren una superficie de fotoreactor mucho más significativa, por lo que trabajando a gran escala resultan menos interesantes (Fig. 1.36).

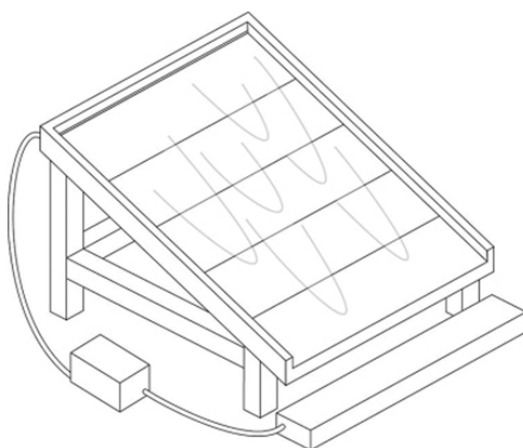


Fig. 1.36- Típico diseño de dispositivo captador solar plano estático [247]

Los concentradores cilíndrico-parabólicos compuestos, o CPCs, son una combinación ventajosa de los sistemas planos estáticos y los concentradores parabólicos. Consisten en captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor

cilíndrico (Fig. 1.37). Este diseño consigue concentrar en el reactor toda aquella radiación que llega dentro del denominado "ángulo de aceptación" del captador. Estos dispositivos tienen una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un factor de concentración igual a la unidad. Por ello se dice que aúnan las ventajas del CCP y del sistema estático.

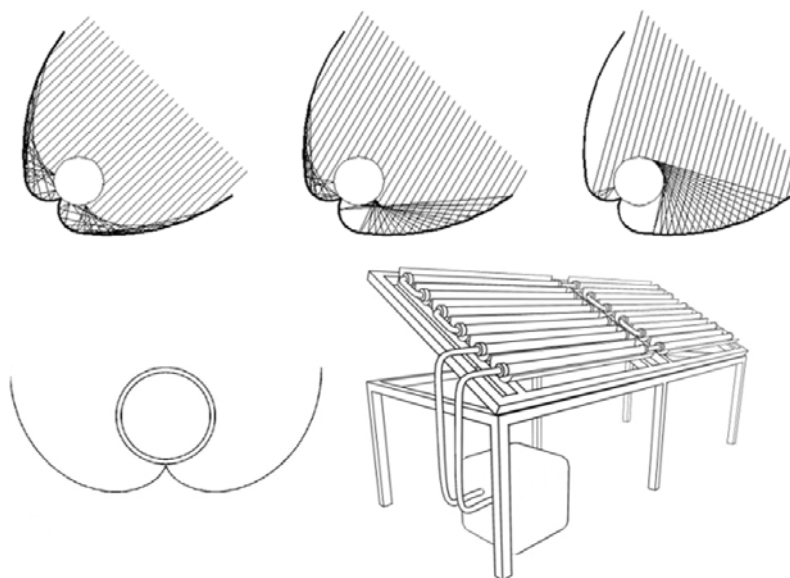


Fig. 1.37- Vista de la reflexión de la luz en un CPC (toda la luz que llega a la superficie del captador es reflejada hacia el reactor) y diseño típico de un dispositivo fotoreactor con CPCs [247, 249]

El factor de concentración de un CPC (C_{CPC}) viene dado por:

$$C_{CPC} = \frac{1}{\text{sen } \theta_a} \quad (1.47)$$

Siendo θ_a el semiángulo de aceptación. Los valores habituales para este parámetro, en aplicaciones fotoquímicas, van a estar entre los 60 y 90 grados. Éste amplio ángulo de aceptación permite al receptor captar tanto la luz directa como una gran parte de la difusa, lo que permite conseguir bajos costes en fotorreactor. Un caso especial es aquél en el que se tiene un $\theta_a = 90^\circ$, con el que el $C_{CPC} = 1$ (sistema sin concentración solar) (Fig. 1.38). En este caso toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (directa y difusa) puede ser captada y reconducida hasta el reactor, quedando casi la totalidad de la circunferencia del tubo receptor iluminada [206, 213, 232, 247].

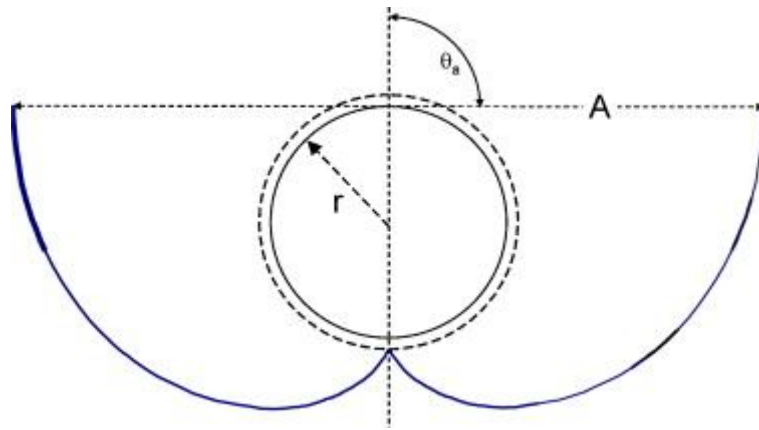


Fig. 1.38- Dibujo esquemático de un CPC con un semi-ángulo de aceptación de 90° [206]

Algunas ventajas resumidas de los CPCs son por tanto [249]:

- pueden aprovechar tanto la radiación solar directa como la difusa con alta eficiencia, sin necesidad de seguimiento solar
- tienen bajo coste
- hay mucha menos vaporización de posibles compuestos volátiles
- no hay calentamiento del agua
- poseen una alta eficiencia óptica, ya que se aprovecha casi toda la radiación disponible, al no recibir un flujo fotónico elevado
- se puede trabajar con flujo turbulento dentro del reactor tubular, con adecuado caudal y geometría.



Fig. 1.39- Planta piloto para fotocatalisis solar con CPCs, Universidad de Barcelona

1.2.9. LA LUZ Y LOS POAS

1.2.9.1. FUNDAMENTOS BÁSICOS

El término luz en un sentido amplio incluye todo el campo de radiación conocido como espectro electromagnético. La radiación electromagnética es un tipo de energía que se transmite a través del espacio a grandes velocidades. Muchas de las propiedades de la radiación electromagnética se describen bien por medio del modelo clásico de fenómenos ondulatorios. Para entender fenómenos como la absorción y la emisión de energía radiante, la radiación electromagnética se puede considerar como una corriente de paquetes discretos de ondas, que se comportan como si fueran partículas individuales, llamadas fotones, de una energía proporcional a la frecuencia de la radiación.

Los parámetros característicos de una onda son (Fig. 1.40);

- La *amplitud* de la onda sinusoidal, que se define como la longitud del vector eléctrico en el máximo de la onda.
- El *período*, que es el tiempo que tardan en pasar dos máximos o mínimos sucesivos por un punto fijo en el espacio, siendo la *frecuencia* el número de oscilaciones del campo por segundo (e inversa al período).
- La velocidad de propagación, que es la velocidad a la que se mueve el frente de la onda a través del medio (dependiente de este medio).
- La *longitud de onda* (λ), que es la distancia lineal entre dos máximos o mínimos sucesivos de una onda.

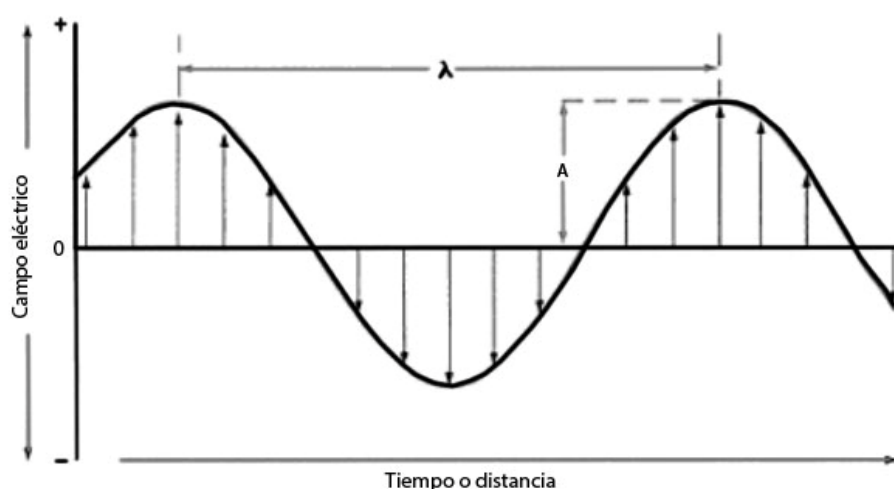


Fig. 1.40- Representación de un haz de radiación monocromática de longitud de onda λ y de amplitud A .
Las flechas representan el vector eléctrico de la radiación

Tal como se ha dicho, la radiación electromagnética está constituida por paquetes de energía llamados fotones (o cuantos). La energía de un fotón depende de la frecuencia de la radiación y viene dada la ecuación (1.48):

$$E = h\nu \quad (1.48)$$

h es la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J s). En términos de longitud de onda, la ecuación anterior puede expresarse como:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.49)$$

donde c es la velocidad de propagación de la radiación en el vacío ($2,99792 \cdot 10^{10}$ cm s⁻¹).

La radiación procedente de una fuente se caracteriza por su *espectro de emisión*, que normalmente se presenta como una representación de la potencia relativa de la radiación emitida en función de la longitud de onda o frecuencia [250].

1.2.9.2. LA RADIACIÓN SOLAR

El Sol suministra el 99,97% del calor que se utiliza para todos los procesos naturales en la superficie terrestre. La energía solar que recibe la Tierra es de $1,74 \cdot 10^{17}$ W, siendo la energía media anual que recibe de $5,5 \cdot 10^{24}$ J o $1,5 \cdot 10^{18}$ kW-h [251].

El Sol es una estrella razonablemente constante. Se pueden detectar sólo pequeñas variaciones en la naturaleza y la intensidad de la radiación que emite, por ello se habla de la *constante solar*, que es la intensidad de la radiación solar que alcanza la parte superior de la atmósfera terrestre. Esta constante, medida en ángulo recto al haz solar, se estima en 1368 W sobre cada metro cuadrado del perfil circular (disco) del planeta de cara al Sol. La rotación de la Tierra va a distribuir esta energía sobre la superficie de la esfera, cuya área es cuatro veces mayor que la del disco. Por consiguiente, la constante solar media por unidad de área en la superficie terrestre es de 342 W m⁻².

El empleo de la luz solar resulta muy ventajoso económicamente, aunque tiene ciertas limitaciones como son: (i) la proporción de radiación UV de la luz solar, necesaria para la activación de los POAs, es bastante baja, (ii) es una fuente intermitente a diferencia de las fuentes de radiación artificiales (períodos de noche e inestabilidad climática), (iii) hay limitaciones en la disponibilidad, existen grandes diferencias en la radiación de unos países a otros, así, en latitudes lejanas al ecuador con pocas horas de sol resulta menos ventajoso el uso de tecnologías solares.

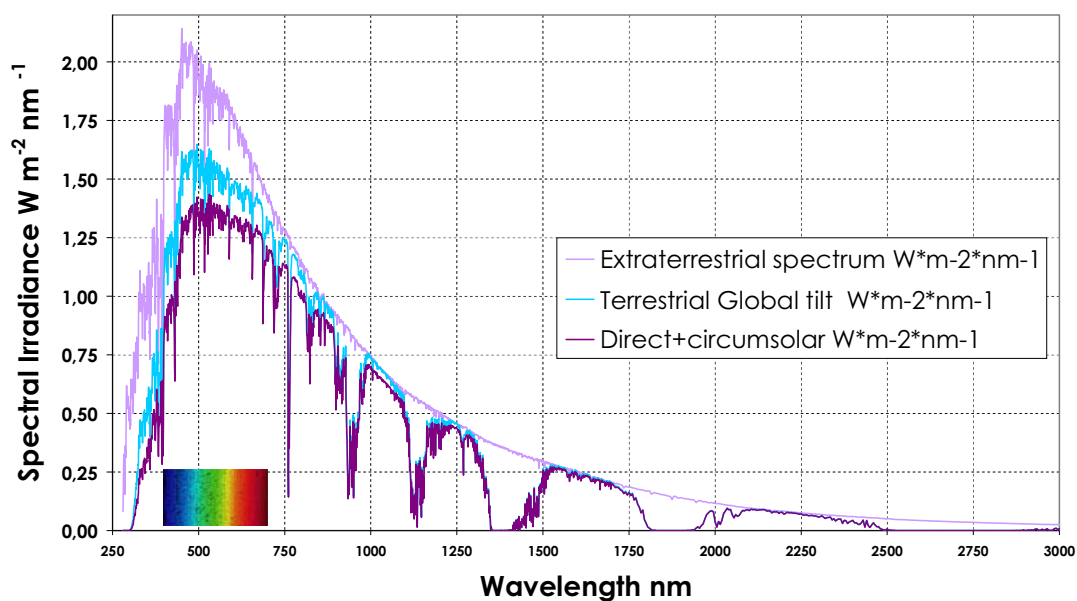


Fig. 1.41- Espectro solar (Fuentes: [252, 253])

La intensidad máxima de la radiación solar se presenta cerca de la longitud de onda de 500 nm (Fig. 1.41), con la mayor parte de la energía comprendida en el intervalo entre 200 y 5000 nm. El ojo humano percibe la luz de 400 a 700 nm, lo que se conoce como el espectro de *luz visible*. La radiación de onda más corta (200 a 400 nm) corresponde a la radiación *ultravioleta* (Fig. 1.42), y la de onda más larga a la *infrarroja* [251].

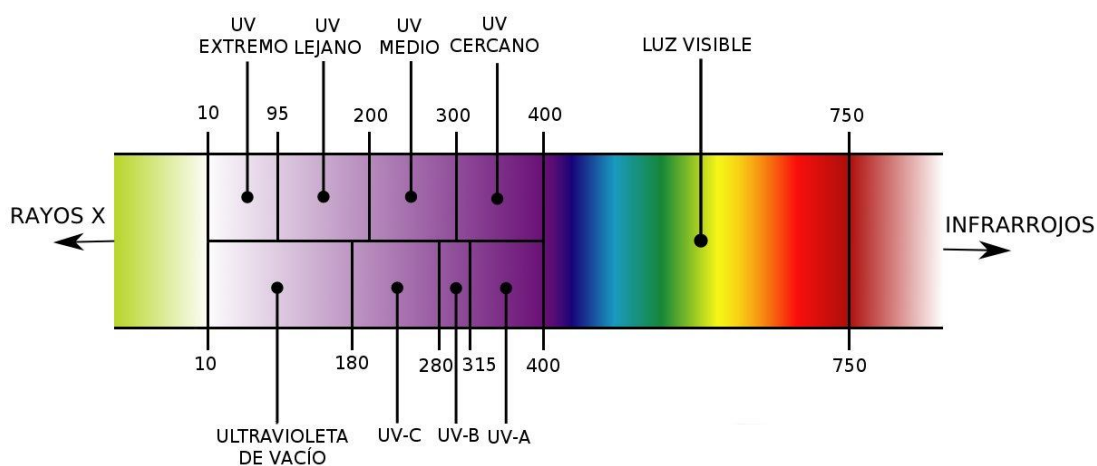


Fig. 1.42- Espectro de la radiación ultravioleta (longitudes de onda en nm) (Fuente: [251])

Es importante definir los términos *directa* y *difusa* para los dos componentes de la luz solar que tienen importancia en los colectores de energía solar, aquí se definirán *directa* y *dispersa*, ya que son más precisos [254]:

- *Radiación directa.* Se refiere al flujo solar que llega al colector sin haber sufrido ninguna dispersión al atravesar la atmósfera. Esta radiación procede del disco geométrico del Sol.
- *Radiación dispersa.* La atmósfera produce una componente difusa de luz dispersa a través de la denominada dispersión de Rayleigh y la dispersión por el polvo y aerosoles. Las nubes también dispersan la luz solar, lo cual se añade al flujo disperso total (aunque su naturaleza no es estrictamente difusa). También la superficie del terreno dispersa la luz solar, y ésta habrá que sumarla al flujo total que llega a un colector.

1.2.9.3. FUENTES DE RADIACIÓN ARTIFICIAL - LÁMPARAS

A la hora de seleccionar una fuente de luz artificial, habrá que tener en cuenta ciertos puntos:

- que tenga una emisión adecuada para activar el proceso de oxidación avanzada, con una alta eficiencia de conversión de la energía eléctrica
- que tenga una emisión baja en longitudes de onda no deseadas, para evitar pérdidas energéticas, como en la radiación infrarroja en forma de calor, que además puede requerir de procesos de refrigeración, o de UV-C que resulta dañina para la salud
- que tenga estabilidad en la intensidad y espectral
- larga vida útil
- bajo coste relativo
- tamaño y geometrías adecuados a la instalación.

Cuando en una instalación se emplea luz para la activación, se ha de tener en cuenta que la radiación va a decaer exponencialmente a medida que se adentre en la disolución, por lo que resulta necesario establecer unas condiciones de flujo turbulento y mezcla adecuados para garantizar la continua renovación de la solución en las cercanías de la fuente de luz. La velocidad del flujo UV varía con la distancia a la lámpara, y es función de las características absorbentes del medio por el que está pasando la radiación. Además, los reactivos, catalizadores o contaminantes que haya en el medio pueden absorber o dispersar parte de esta radiación, cambiando la efectividad. También los fenómenos de reflexión, refracción y apantallamiento, además de las características propias de la lámpara, influirán sobre la distribución de la radiación dentro del reactor.

Las lámparas de UV tradicionales se pueden clasificar en dos grandes categorías: fuentes incandescentes y fuentes de descarga de gas. La emisión UV va a depender de la temperatura del filamento, con temperaturas típicamente alrededor de los 3000 K. En el caso de fuentes de descarga de gas, el espacio interior se rellena con el gas que ha de tener una relativa baja

energía de ionización, suficiente presión de vapor, ser inerte y con un estado de excitación más bajo tal que genere longitudes de onda en UV. En una fase inicial, se necesita un alto voltaje para generar un campo eléctrico potente con electrones libres dentro del gas.

Tradicionalmente, las fuentes de luz UV que más se han empleado en POAs han sido las lámparas de baja presión de vapor de mercurio (LP-UV), las de media presión de vapor de mercurio (MP-UV), y las de pulso de arco de xenón. Las características típicas de estas lámparas figuran en la tabla 1.11 [255].

Tabla 1.11- Típicas características de las lámparas UV de vapor de mercurio de baja y media presión, y de arco de xenón

Característica	Baja presión mercurio	Media presión mercurio	Arco de xenón
Emisión	monocromática (85-90% a 253,7 nm)	policromática (185-1367 nm)	policromática (185-1000 nm)
Pico de long. de onda de salida	253,7 nm	200-400	~ 450
Presión de vapor de mercurio (torr)	10^{-3} a 10^{-2}	10^2 a 10^4	
Temperatura de operación (°C)	40-60	500-800	3000-15000
Longitud de arco (cm)	40-75	5-195	15
Vida útil media	8000-10000 h	2000-5000 h	>100 10^8 pulsos
Intensidad (relativa)	baja	alta	alta

Tradicionalmente, por ejemplo en la fotólisis del H_2O_2 , se han empleado lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Sin embargo, al menos el 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o emisiones de menos de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Sin embargo, teniendo en cuenta que la absorción máxima del peróxido de hidrógeno se encuentra en 220 nm, resulta más conveniente emplear lámparas de Xe/Hg, que emiten entre los 210 y 240 nm, aunque sean más caras. Además, no sólo el H_2O_2 absorberá fotones a estas bajas longitudes de onda, también otras especies podrán hacerlo, como por ejemplo el contaminante, aumentando la efectividad del proceso.







Existen también otros tipos de lámparas empleadas en los POAs, como las lámparas de haluros metálicos, las lámparas fluorescentes de luz negra o luz negra-azul o las relativamente nuevas lámparas LED.

Un UV-LED consiste en un diodo que emite luz UV por medio de la combinación de huecos y electrones en la interfase de dos materiales semiconductores. Una ventaja de las lámparas LED,

frente a las tradicionales de gas, es su vida útil mucho mayor, siendo de unas 100.000 horas. También es ventajosa su robustez, pequeño tamaño y alta eficiencia. Su espectro es amplio y los picos de longitudes de onda pueden colocarse en la posición deseada durante su fabricación [256].

La tabla 1.12 muestra una comparativa cualitativa de las distintas lámparas existentes en el mercado y empleadas en POAs [257].

Tabla 1.12- Comparación cualitativa de fuentes de radiación comerciales disponibles empleadas en POAs.

Fuente de radiación	Estabilidad	Vida media	Símil solar	Coste
Lámpara incandescente 	+	-	+	++
Lámpara de Hg 	-	++	+	+
Lámpara de haluros metálicos 	-	++	+	-
Lámpara de arco de Xe 	+++	+	+++	+
Lámpara fluorescente - Luz negra - Luz azul-negra 	++	+	++	++
UV-LED 	+++	+++	+	+

1.2.9.4. MEDICIÓN DE LA LUZ. RADIÓMETROS Y ACTINOMETRÍAS

1.2.9.4.1. Radiometría

La radiometría es la rama de la óptica que estudia la forma de medir la transferencia de energía electromagnética de un lugar a otro. Esta energía se emite y se absorbe en forma de pequeños cuantos. Algunos detectores responden a la energía de los fotones, como una celda fotoeléctrica, o a la energía absorbida por el detector en forma de calor, como los termopares. Esto permite una clasificación de los detectores en cuánticos o térmicos. La distribución espectral de la radiación no se puede ignorar, ya que los detectores responden de manera diferente a distintas longitudes de onda [258].

En los POAs que emplean luz solar, para caracterizar la irradiación solar o la potencia que llega a un colector, se suelen emplear radiómetros de amplio espectro. Comúnmente se usarán radiómetros que midan la radiación global UV colocados en la misma orientación que el

reactor. Es más apropiado medir la radiación global que no sólo la directa, ya que los reactores empleados hoy en día (como el CPC) son capaces de captar también la radiación difusa. El empleo de radiómetros, además, resulta práctico a la hora de comparar distintas investigaciones con POAs, ya que es lo que se suele emplear en experimentaciones solares. Los radiómetros elegidos se adaptarán según el proceso de oxidación que se esté empleando, así por ejemplo, se ajustarán a un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm para la fotocatalisis, o por debajo de los 580 nm para foto-Fenton [206].



Fig. 1.43 – Radiómetros y accesorios

1.2.9.4.2. Actinometría

Una actinometría química es un proceso en el que la conversión de un compuesto se relaciona directamente con los fotones absorbidos, ya que la acción de la luz implica un cambio químico que se refleja sobre sus propiedades. Este proceso se ha empleado, desde hace más de 70 años en fotoquímica, como método para medir la radiación [259].

Una actinometría química es un sistema químico (fluido, gas, sólido o entorno microheterogéneo) donde se induce una reacción mediante luz (de una determinada longitud de onda) siendo conocido el rendimiento cuántico (ϕ) para esa λ . El rendimiento cuántico se define como el número de elementos (moléculas transformadas, formadas o destruidas) dividido por el número de fotones de una determinada λ absorbidos en un mismo período de tiempo. Así, la medición de la velocidad de reacción de un actinómetro permite calcular el flujo fotónico absorbido con una absorbancia $A(\lambda)$ constante ($\pm 10\%$) durante la irradiación.

Las actinometrías pueden cubrir hasta longitudes de onda de 795 nm, no mayores. Este método de medición de la radiación resulta especialmente atractivo en geometrías complejas, frente a los aparatos de medición, y para medir radiaciones absolutas.

Para que una actinometría química se considere como bien establecida, ha de cumplir con ciertos parámetros:

- el sistema fotoquímico ha de ser simple y estar bien estudiado. La fotorreacción ha de ser reproducible bajo condiciones bien definidas y fácilmente controlables. El rendimiento cuántico ha de ser bien conocido para un amplio número de longitudes de onda. Es deseable que se pueda emplear un amplio rango espectral y que el rendimiento cuántico sea en este rango independiente de la λ
- los componentes químicos han de ser estables térmicamente
- el método analítico ha de ser simple
- el sistema ha de mostrar alta sensibilidad
- el manejo del proceso ha de ser sencillo
- el material requerido ha de ser de fácil disponibilidad y limpieza, preferiblemente que sea comercialmente disponible. El depósito de los desechos también ha de ser fácil.

Son muchas las actinometrías reportadas hasta el momento [259]. Algunas de ellas a remarcar por haberse empleado ampliamente en sistemas para POAs pueden ser la del sistema oxálico/uranilo (200-500 nm; $\phi=0,5-0,6$) [260-262], el ferrioxalato de potasio (250-500 nm; $\phi=1,25-0,9$) [263-266] o el yoduro/yodato (254 nm; $\phi=0,73$) [267, 268]. Otra actinometría que resulta interesante para el uso en fotocatalisis, quizás no tan estudiada, pero bien reconocida por la IUPAC, es la del o-nitrobenzaldehído (310-400 nm; $\phi=0,5$) [269-271].

1.3. ENFOQUE DEL TRABAJO

Tras la revisión del estado del arte, este trabajo se ha enfocado en aportar más luz a la degradación de contaminantes emergentes mediante POAs; en búsqueda de un tratamiento de las aguas residuales más respetuoso con el medio ambiente y adelantándonos a una posible legislación futura en este campo.

Por un lado se eligió un compuesto modelo, el fármaco propranolol, del que se había estudiado hasta la fecha muy poco o nada sobre su degradación mediante los procesos de oxidación avanzados de fotocatalisis y foto-Fenton. Compuesto del que además, se conoce su baja degradación empleando los tratamientos convencionales en ETARs.

Además, en el área de la fotocatalisis, se quiso indagar en el campo de la medición de la radiación en fotoreactores, especialmente en el caso de utilizar un catalizador en suspensión.

Por otra parte, se trató dar un paso más, trabajando en la eliminación de un grupo de contaminantes emergentes encontrados a nivel real en un efluente de una depuradora que descargaba directamente a aguas superficiales. Se eligió un amplio número de compuestos, abarcando fármacos, pesticidas/biocidas e inhibidores de corrosión. Para su degradación, se estudiaron distintas técnicas en laboratorio (fotólisis, Fenton, foto-Fenton, UV/H₂O₂, ultrasonido) y a escala piloto (fotólisis, foto-Fenton, UV/H₂O₂).



Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Este estudio persigue ahondar en la investigación de la eliminación de contaminantes emergentes encontrados en aguas. Como se ha dicho anteriormente, hablamos de microcontaminantes orgánicos de origen sintético o natural que tienen el potencial de llegar al medio ambiente, bioacumularse y causar efectos adversos sobre los ecosistemas y/o la salud humana, estando hoy en día la mayoría de ellos no regulados. Estos compuestos, necesitan de investigaciones adicionales y específicas, ya que los tratamientos convencionales no son capaces de asegurar su eliminación. Así, el objetivo principal de este trabajo es investigar la degradación de diversos CE's haciendo uso de posibles tratamientos de oxidación avanzados, que adicionados a los tratamientos convencionales de las ETARs, aumentarían la eficacia de degradación de estos contaminantes recalcitrantes, obteniendo aguas depuradas de mayor calidad y más respetuosas con el medio ambiente.

Con este objetivo general, se divide el trabajo en dos bloques principales;

Un primer bloque enfocado a estudiar la degradación de un compuesto modelo, el fármaco propranolol, mediante POAs; estudio en laboratorio principalmente por fotocatalisis, además de por foto-Fenton y fotólisis directa. También se persigue ampliar el trabajo de laboratorio sobre la fotocatalisis, haciendo uso de una planta piloto con luz solar, buscando así una aproximación a su aplicación a escala real.

En un segundo bloque, se pretende investigar la degradación directa de un grupo amplio de CE's encontrados en un efluente de ETAR, representando a fármacos, biocidas/pesticidas e inhibidores de corrosión. Los POAs a investigar son: UV, UV/H₂O₂, US y US combinado, Fenton y foto-Fenton a pH neutro. En este caso, se seleccionará el tratamiento más adecuado y se estudiará en planta piloto en régimen continuo ubicada en ETAR como tratamiento terciario.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

En el marco del objetivo principal de esta tesis, se presenta a continuación una visión general de los objetivos específicos perseguidos:

- Conocer el comportamiento del PRO al degradarlo mediante fotólisis directa empleando fuentes de luz artificial y solar, y diferentes materiales en reactores.
- Evaluar el tratamiento del PRO mediante fotocátalisis con TiO_2 . Realizar un seguimiento de la respuesta al proceso estudiando su degradación, la mineralización, la oxidación, la biodegradabilidad, la toxicidad y la aromaticidad. Estudiar la influencia de diferentes parámetros involucrados en este proceso, como son la fuente de radiación, la concentración de catalizador, la concentración inicial de compuesto o la matriz. Determinar el camino de reacción que sigue el PRO en su degradación por fotocátalisis, estipulando cuales son las especies reactivas implicadas y proponiendo intermedios de reacción. Calcular cinéticas de reacción en el tratamiento del PRO para distintas condiciones.
- Teniendo en cuenta que una de las variables clave en los sistemas fotocatalíticos es la radiación y su relación con el fotocatalizador, ampliar el conocimiento en este campo, y buscar un método sencillo para poder hacer mediciones de la radiación que penetra un reactor fotocatalítico cuando hay presencia de un catalizador en suspensión.
- Estudiar el tratamiento del PRO por foto-Fenton empleando para ello un diseño experimental, en el que se estudien como variables las concentraciones de contaminante, catalizador y peróxido de hidrógeno, y como respuestas la degradación y la mineralización. Calcular cinéticas de reacción en el tratamiento del PRO para los distintos experimentos del diseño.
- Tratar grupo de microcontaminantes a nivel de nanogramos por litro en efluente de ETAR, matriz con concentraciones de MOD en mucha mayor cantidad que la suma total de CEs. Evaluar la degradación de cada uno de los compuestos por medio de tratamientos de UV (254 nm), UV/ H_2O_2 , Fenton y foto-Fenton a pH natural, US y US combinado.
- Evaluar el proceso foto-Fenton a pH natural en más profundidad; analizando la degradación de los CEs con el tiempo, estimando la influencia que tiene la variación de la concentración de los distintos actores principales (hierro y H_2O_2), observando la diferencia de trabajar con distintas fuentes de radiación, distintas especies iniciales del hierro (Fe II-III), distintas temperaturas y distintas concentraciones de O_2 en el medio.

- Proponer un mecanismo de reacción global en la degradación de los CEs por medio de foto-Fenton, cuando se trabaja con luz UV a 254 nm, pH neutro y MOD presente en el medio.
- Estudiar la degradación de grupo de CEs en efluente de ETAR por foto-Fenton, en planta piloto ubicada como tratamiento terciario en una depuradora, y operando en régimen continuo. Evaluar la influencia sobre el proceso de la concentración de hierro y H_2O_2 , y de los tiempos de residencia. Realizar un estudio económico sencillo que permita encontrar el tratamiento más económico dentro de los testados con éxito.



Materialles y Métodos

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. INSTALACIONES EXPERIMENTALES

3.1.1. REACTOR TUBULAR EN CONTINUO (SIMULADOR SOLAR) (REACTOR A)

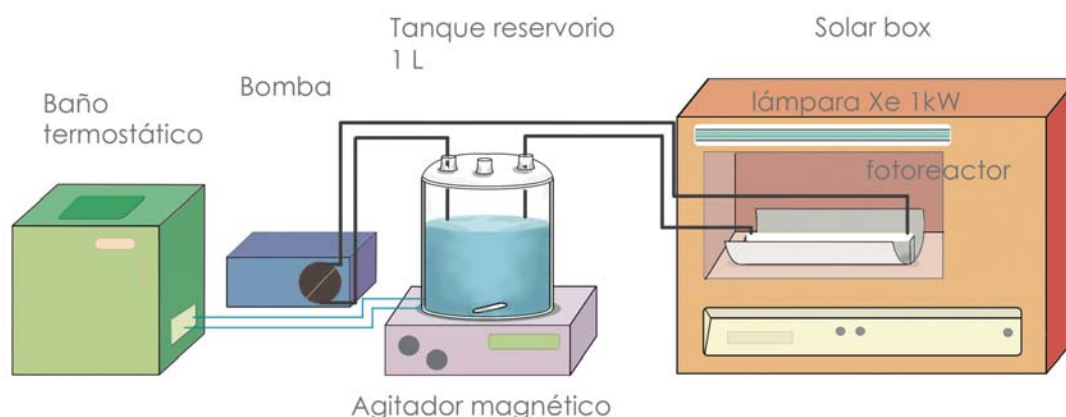


Fig. 3.1- Instalación con simulador solar y reactor tubular en continuo (Reactor A)

Esta instalación de laboratorio (Fig. 3.1) fue empleada para experimentos de degradación del fármaco propranolol (PRO) en agua Milli-Q por medio de fotólisis y fotocatálisis heterogénea con TiO_2 en suspensión como catalizador. Se trata de una "Solarbox" (Co.fo.me.gra 220 V, 50 Hz) con una lámpara de xenón (Xe-OP, Phillips 1 kW) de $2,68 \cdot 10^{-6}$ Einstein s^{-1} (medido por actinometría de o-nitrobenzaldehído).

La disolución de 1L con el contaminante y el catalizador en suspensión se deposita inicialmente en el tanque reservorio, donde se agita magnéticamente. El tanque se encuentra recubierto por papel de aluminio para evitar la entrada de la luz ambiental. El agua a tratar es bombeada (bomba peristáltica *Ecoline VC-280*) y recirculada en continuo hacia el fotoreactor tubular, emplazado en el interior de la Solarbox y dispuesto en el eje de un espejo parabólico de aluminio pulido (Fig. 3.2). Antes de proceder a encender la lámpara, se dejaba recircular la disolución por la instalación unos veinte minutos.

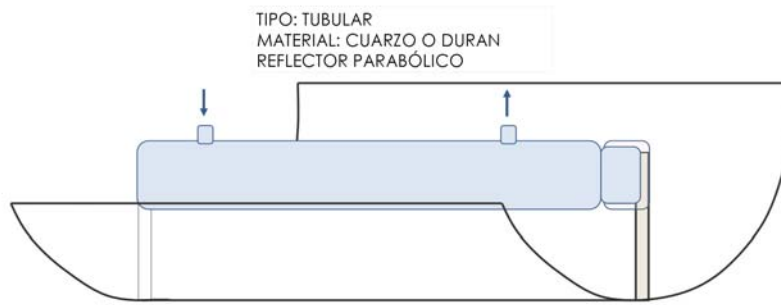
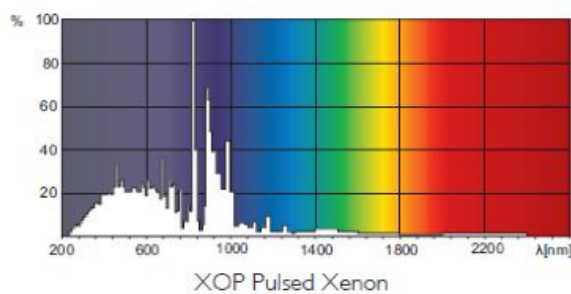


Fig. 3.2- Detalle del reactor tubular para la instalación Solarbox

Se emplearon dos fotorreactores distintos, según las necesidades, con similar morfología pero de diferentes materiales: Duran o cuarzo. Cuando era necesario, se empleó un filtro con corte de longitudes de onda por debajo de los 280 nm, emplazado justo debajo de la lámpara, entre ésta y el fotorreactor.

Para mantener una temperatura constante de 25 °C en todos los experimentos, la instalación dispone de un baño ultra-termostático (*Haake K10*). Todas las conexiones y tubos empleados son de Teflón, con el fin de evitar pérdidas de materiales por adsorción en las mismas. El pH se medía en el tanque reservorio, cuando era pertinente, con un pHmetro *Crison GLP 22*.

Las muestras se tomaban directamente del tanque reservorio y, antes de realizar las medidas analíticas, se filtraban con filtros para jeringuilla de membrana de polietersulfona de 0,45 µm.



- Características generales

Capuchón base: Cerámico 15,8x14,7 mm
Cable 115 mm
Posición de operación: cualquiera
Tiempo de vida hasta 50% fallo: 250 h

- Características técnicas de la luz

Eficiencia luminosa: 5 Lm/W

- Características eléctricas

Potencia lámpara: 1000W
Corriente: 10,7 A
Suministro arranque: 207 (min) V



Fig. 3.3- Detalle y características de la lámpara Xe-OP 1kW

Tabla 3.1- Principales características de la instalación de laboratorio con reactor tubular

Material del reactor	Duran	Cuarzo
Radiación	Xe-OP lamp (Phillips 1 kW)	
Volumen total (L)	1	
Volumen del fotoreactor (mL)	84	66
Volumen irradiado/Volumen total (%):	8,4	6,6
Longitud del reactor (cm):	24,0	24,5
Diámetro interno (cm):	2,11	1,85
Espesor (cm):	0,20	0,23
Caudal de bomba (mL/min):	714	

3.1.2. PLANTA PILOTO SOLAR (CPCs) EN CONTINUO (REACTOR B)

Esta instalación se utilizó para la degradación del fármaco propranolol en agua Milli-Q, por medio de fotólisis y fotocatálisis heterogénea con TiO_2 en suspensión y usando la luz solar.

Se trata de una planta piloto ubicada en la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona (latitud $41^{\circ}28'N$, longitud $2^{\circ}06'E$, a nivel del mar) y con la cual se operó de septiembre a noviembre de 2011) (Fig. 3.4).

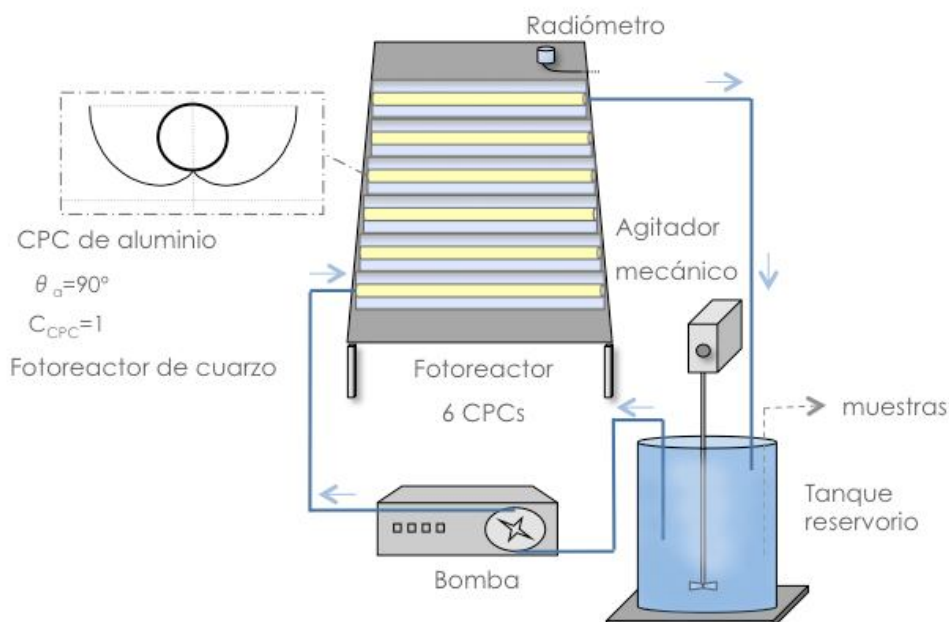


Fig. 3.4- Instalación planta piloto solar CPCs (Reactor B)

La instalación está constituida por un módulo inclinado 41°, con seis fotorreactores de tipo CPC (factor de concentración 1) en paralelo. Los reflectores son de aluminio pulido, con un área total de captación-reflexión de 0,228 m². Los fotorreactores son tubulares y de cuarzo. La instalación dispone de un tanque reservorio de 10 L, donde se introduce la disolución acuosa con el contaminante y el catalizador en suspensión, permaneciendo continuamente agitada por medio de un agitador mecánico. La disolución del tanque es impulsada continuamente hacia los fotorreactores por medio de una bomba peristáltica (*Ecoline VC-380, ISMATEC*) y recirculada hacia el reservorio. El volumen irradiado total es de 0,95L. La temperatura de trabajo era la ambiental, oscilando entre los 20 y 30 °C. El pH se medía en el tanque reservorio, cuando era pertinente, con un pHmetro *Crison GLP 22*.

Las muestras se tomaban directamente del tanque reservorio y, antes de realizar las medidas analíticas, se filtraban con filtros para jeringuilla de membrana de polietersulfona de 0,45 µm.

Tabla 3.2- Principales características de la planta piloto CPCs

Material del reactor	Cuarzo
Radiación	Luz solar
Nº total de fotorreactores	6
Volumen total instalación (L)	10
Volumen total irradiado (L)	0,95
Volumen irradiado/Volumen total (%):	9,5
Longitud de cada fotoreactor (cm)	56
Longitud total irradiada (cm):	395
Diámetro interno (cm):	1,75
Espesor (cm):	0,15
Caudal de bomba (mL/min):	2.609

3.1.3. REACTOR CILÍNDRICO EN DISCONTINUO (LÁMPARA UV-A) (REACTOR C)

Esta instalación de laboratorio fue empleada en experimentos de foto-Fenton a pH 3 para la eliminación del contaminante propranolol en agua Milli-Q.

La instalación consta de un fotorreactor cilíndrico de 2 L de volumen dotado de una camisa externa para la refrigeración mediante un baño termostático (Fig. 3.5). En su interior van colocadas 3 lámparas fluorescentes UV-A (*TL mini black light blue, Philips, 8W*) emitiendo un total de $6,01 \cdot 10^{-6}$ Einstein s⁻¹ (actinometría o-nitrobenzaldehído). Van dispuestas en vainas de vidrio Duran (Fig 3.6).

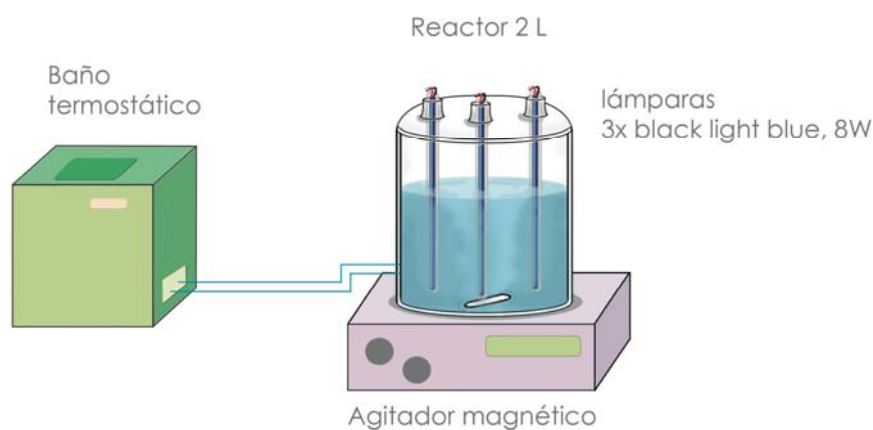
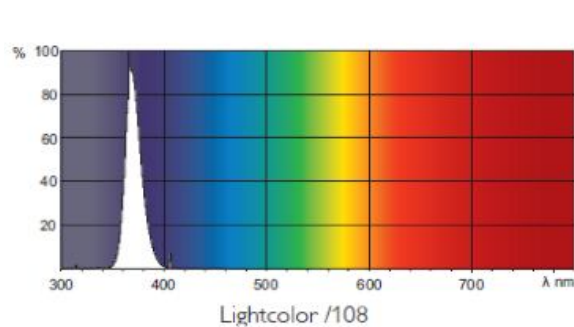


Fig. 3.5- Instalación de laboratorio con reactor cilíndrico en discontinuo y lámparas UV-A (Reactor C)

La disolución se introducía en el fotorreactor para su tratamiento en discontinuo, manteniéndose agitada continuamente por agitación magnética. El fotorreactor estaba totalmente cubierto de papel de aluminio para evitar la entrada de luz externa y que se escapase la luz emitida por las lámparas. Se tomaban las muestras directamente del tanque reservorio y, antes de realizar las medidas analíticas, se filtraban con filtros para jeringuilla de membrana de polietersulfona de $0,45 \mu\text{m}$.

El pH inicial de la disolución, que debía de ajustarse a 3, era controlado mediante un pHmetro *Crison GLP 22*. Se mantuvo la temperatura constante a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con ayuda de un baño termostático (*P-Selecta Tectron 3473200*).



- Características generales

Capuchón base: G5
Bombilla: T5 (16 mm)
Tiempo de vida hasta 50% fallo: 10.000 h

- Características técnicas de la luz

Código de color: 108
Denominación de color: Luz negra-azul
(blacklight blue)

- Características eléctricas

Potencia de lámpara: 8 W
Potencia técnica de lámpara: 7,1 W
Voltaje lámpara: 56 V
Corriente: 0,145 A

Fig. 3.6- Detalle y características de lámpara Black light blue 8W

3.1.4. REACTOR CILÍNDRICO EN DISCONTINUO (LÁMPARA UV-254 NM) (REACTOR D)

Esta instalación de laboratorio se utilizó para el tratamiento de un amplio número de contaminantes emergentes existentes en el efluente de una ETAR. Los tratamientos empleados fueron fotólisis, UV/H₂O₂ y foto-Fenton a pH neutro.

La instalación dispone de un fotorreactor cilíndrico de 400 mL de volumen, donde se introduce la solución a tratar. Ésta permanece agitada por medio de un agitador mecánico. En su interior va colocada la lámpara de mercurio de baja presión (*Pen-Ray, 90-0012-01, 25 W*), que emite principalmente a 254 nm con un flujo fotónico de $1,5 \cdot 10^{-6}$ Einstein s⁻¹ (determinado mediante actinometrías de oxálico-uranilo). Ésta lámpara va protegida en el interior de una vaina de cuarzo, para dejar pasar la radiación a esta longitud de onda. El reactor está dotado de una camisa de refrigeración conectada a un baño termostático (*Huber, Minichiller*) para mantener la temperatura en el interior a 17 ± 1 °C (Fig. 3.7).

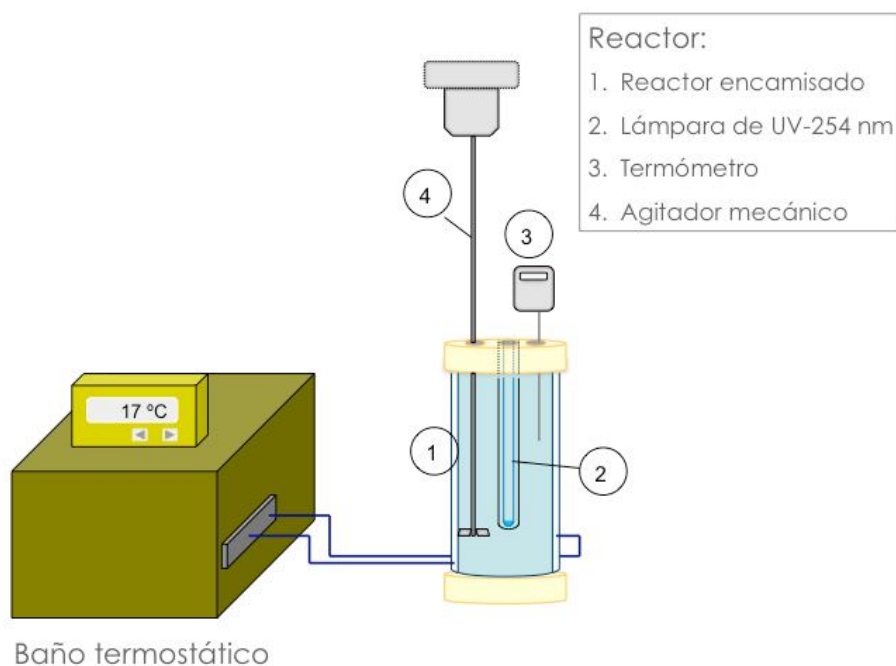


Fig. 3.7- Instalación de laboratorio con lámpara de baja presión de mercurio en discontinuo (Reactor D)

3.1.5. REACTOR CILÍNDRICO EN DISCONTINUO (SIMULADOR SOLAR) (REACTOR E)

Esta instalación de laboratorio fue empleada para el tratamiento de un amplio número de contaminantes emergentes existentes en el efluente de una ETAR. El tratamiento utilizado fue el foto-Fenton a pH neutro.

Esta instalación está dotada de un reactor cilíndrico de pyrex, abierto en su parte superior, por donde recibía la radiación. Permitía tratar en discontinuo un volumen de 400 mL (diámetro 12,8 cm y altura 7,4 cm) (Fig. 3.8). Este reactor está ubicado en el interior de un simulador solar (CPS Suntest System Heraeus Noblelight, Hanau, Germany), con filtro para cortar la radiación por debajo de los 290 nm. La radiación es de 550 W m^{-2} , monitoreada mediante una combinación de un radiómetro UV y un piranómetro, conectados a un registrador de datos (CUV3 y CM6b, Kipp & Zonen). La temperatura de la disolución no se controlaba pero no excedió nunca los $33 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

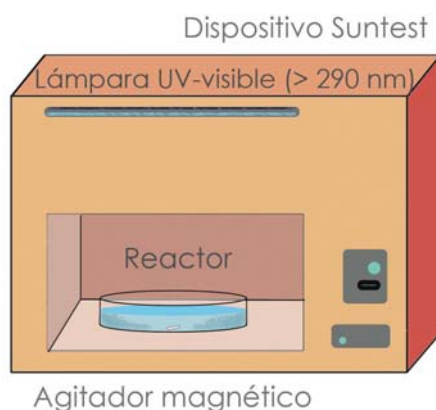


Fig. 3.8- Instalación de laboratorio con simulador solar en discontinuo (Reactor E)

3.1.6. REACTOR PARA ULTRASONIDO EN DISCONTINUO (REACTOR F)

Esta instalación de laboratorio fue empleada para el tratamiento de un amplio número de contaminantes emergentes existentes en el efluente de una ETAR. Los tratamientos aplicados fueron: ultrasonido (US), US+UV y US+UV+Fe²⁺.

Esta instalación consta de un reactor cilíndrico con capacidad para tratar 400 mL de volumen. Para el tratamiento de aguas por medio de ultrasonido, el reactor está dotado en su parte baja de un disco de material piezoeléctrico (diámetro 4 cm) fijado sobre un plato de pyrex, encargado de emitir las ondas ultrasónicas (300 kHz y 100 W). En todo momento se burbujea oxígeno a través de la disolución, por medio de un tubo de teflón introducido en su interior. La disolución permanece en agitación mediante un agitador mecánico. El reactor está dotado de una camisa de refrigeración conectada a un baño termostático (Huber, Minichiller) para mantener la temperatura en el interior a $17 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 3.9).

Para los experimentos en los que se combinó el US con UV, se colocó también en el interior de la disolución una lámpara de mercurio de baja presión (Pen-Ray, 90-0012-01, 25 W), que emite principalmente a 254 nm con un flujo fotónico de $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$. Esta lámpara va protegida con una vaina de cuarzo, que deja pasar la radiación de esta longitud de onda.

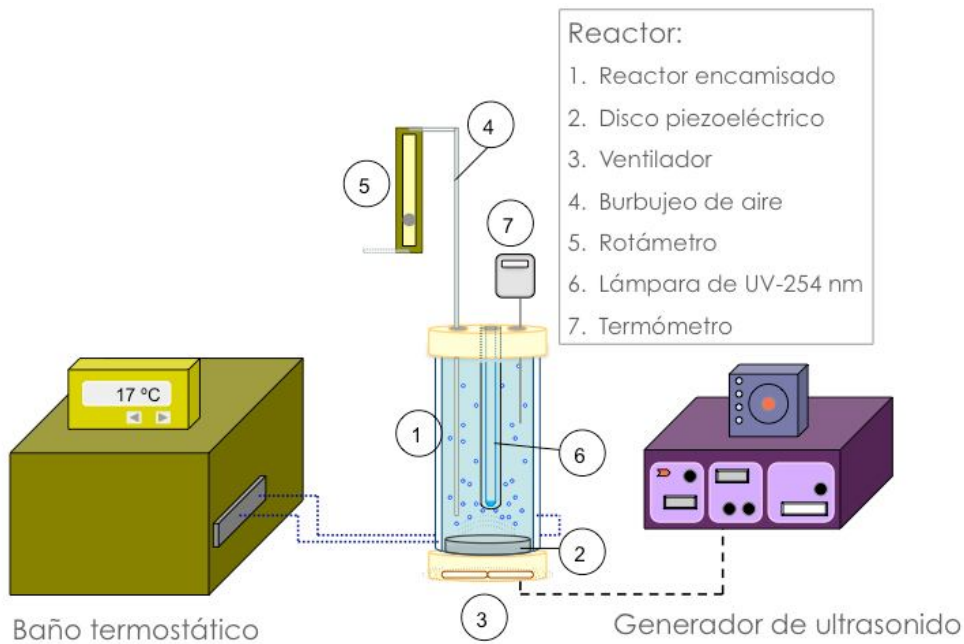


Fig. 3.9- Instalación de laboratorio para tratamiento por ultrasonido (Reactor F)

3.1.7. PLANTA PILOTO PARA TRATAMIENTO DE EFLUENTE DE ETAR (REACTOR G)

Esta planta piloto, ubicada en la ETAR de Vidy (Lausana, Suiza), fue diseñada, montada y empleada para el tratamiento de un amplio número de contaminantes emergentes existentes en el efluente de la ETAR. Los tratamientos aplicados fueron: fotólisis, UV/H₂O₂ y foto-Fenton a pH neutro.



Fig 3.10- Planta piloto para tratamiento de efluente de ETAR (Vidy, Suiza)

Esta instalación tiene como elemento principal un fotorreactor (Wedeco) de 37 L de volumen interno. Se trata de un reactor cilíndrico equipado en la cámara interna con 5 lámparas de alta

eficiencia de mercurio de baja presión, de 150 W cada una. Cada lámpara va dispuesta en un tubo de cuarzo, y las cinco están distribuidas por toda la sección del cilindro, abarcando todo el largo del reactor. El reactor va equipado, en la pared interna, con un radiómetro UV (W m^{-2}). Mezcladores estáticos a la entrada del reactor aseguraban un régimen turbulento en su interior.

Los reactivos (Fe^{3+} y H_2O_2) se alimentan en continuo al reactor a partir de dos tanques reservorio: de 50 L para FeCl_3 y de 30 L para H_2O_2 . Dos bombas (con un caudal máximo de $2,8 \text{ L s}^{-1}$) se encargan de impulsar estas disoluciones al interior del reactor.

El agua residual de la ETAR, proveniente del tratamiento biológico, se bombea (caudal máximo de $3,9 \text{ L s}^{-1}$) hacia el reactor, al cual entra por "WW-in" (ver Fig. 3.11), punto donde se mezcla con los reactivos.

El diagrama muestra un sistema de flujo continuo. En la parte superior, dos bombas (representadas por círculos verdes) impulsan líquidos desde dos tanques: un tanque azul de 30 L de H_2O_2 y un tanque naranja de 50 L de Fe III . Las líneas de flujo convergen y se dirigen hacia la parte superior izquierda del reactor. El reactor es un cilindro horizontal que contiene cinco lámparas UV₂₅₄ de 150 W distribuidas a lo largo de su longitud. Un radiómetro UV está montado en la pared superior del reactor. El flujo de agua residual (WW-in) entra por un tubo en la parte superior izquierda, donde se toma una muestra inicial. El flujo sale por un tubo en la parte superior derecha, donde se toma una muestra final (WW-out).

Fig. 3.11- Planta piloto en ETAR para tratamiento UV, UV/ H_2O_2 y foto-Fenton (Reactor G)

109

3.2. REACTIVOS QUÍMICOS PRINCIPALES

3.2.1. REACTIVOS PARA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Catalizador - Dióxido de titanio:

Como fotocatalizador para los experimentos de fotocatalisis heterogénea, se empleó el dióxido de titanio (TiO_2) en su variante comercial Degussa P-25.



Fig. 3.12- TiO_2 , Degussa P-25

Algunas de sus principales características son:

Área superficial específica (BET):	$50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Tamaño medio de partícula:	21 nm
Energía de ancho de banda:	3,2 eV
Longitud de onda umbral:	387 nm
Densidad:	$3,5 \text{ g cm}^{-3}$
Constante dieléctrica relativa:	10
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa):	3,87/2,5-3
Proporción Anatasa:Rutilo :	80-70:20-30
Densidad de estados intrínsecos (BC):	$5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($T^\circ \text{ amb.}$)
Densidad superficial de grupos OH^- :	$10^{12}-10^{15} \text{ cm}^{-2}$
Tamaño de agregados	300-400 nm

Propranolol:

Como compuesto modelo principal, se empleó el fármaco propranolol (PRO) de la clase de los β -bloqueantes, suministrado por *Sigma-Aldrich Chemical Co.* (España) como propranolol hidrocloreuro. Las disoluciones de PRO, en su mayoría se prepararon con agua Milli-Q.

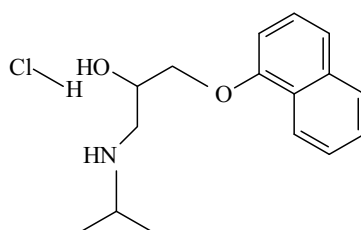


Fig.3.13- Estructura molecular del propranolol

Sus principales características son:

Fórmula molecular:	$C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl$
Peso molecular:	295,8
Nº CAS:	3506-09-0
pKa:	9,5 (24 °C)
Punto de fusión:	163-164 °C

Otros reactivos:

Aire suministrado por *Air Liquid*, desde tuberías instaladas en los laboratorios.

Ácido fórmico, CH_2O_2 (85%, *Probus S.A., España*), peso molecular 46,03, CAS 64-18-6.

terc-butanol, $C_4H_{10}O$ (>99%, *Probus S.A., España*), peso molecular 74,12, CAS 75-65-0.

p-benzoquinona, $C_6H_4O_2$ (*Merck, Alemania*), peso molecular 108,09, CAS 106-51-4, densidad 1,32 g cm⁻³.

3.2.2. REACTIVOS PARA FOTO-FENTON (Y UV/H₂O₂):

Se realizaron experimentos de foto-Fenton en instalaciones diferentes: Reactores C, D, E y G. En ocasiones para tratar el PRO como compuesto modelo (foto-Fenton a pH=3, Reactor C), y en los otros casos para tratar un grupo de contaminantes emergentes ya existentes en efluente de ETAR con foto-Fenton a pH neutro.

Además del PRO, se emplearon otros reactivos químicos:

Catalizador - Fe²⁺/Fe³⁺:

Como catalizador inicial empleado en los distintos experimentos de foto-Fenton, en ocasiones se empleó el Fe²⁺ como especie iniciadora, y en otros el Fe³⁺.

Sulfato de hierro II heptahidratado, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (*Panreac*)

Peso molecular 278,02, sólido azul turquesa, inodoro, punto de fusión 64 °C, densidad 1,89 g L⁻¹, solubilidad 400 g L⁻¹ (agua a 20 °C)

Cloruro de hierro III, FeCl_3 (*Ferric chloride lye 40 %*, Tessenderlo Group, Suiza)

Peso molecular 162,2, solución al 40% en agua

Otros reactivos:

Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 (35% p/v de *Technical grade*, AppliChem, Suiza) y (30% p/v de *Panreac*, España). Este reactivo también se empleó en el proceso UV/ H_2O_2 .

Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (al 98%, *Panreac*, España) para acidificar la solución inicial, en el caso de trabajar a pH=3.

Bisulfito de sodio, NaHSO_3 (disolución al 40% p/v de *Panreac*, España o como sólido, *Fluka Chemika*, Suiza). Este reactivo fue empleado para parar las reacciones de Fenton, una vez sacadas las muestras del reactor.

3.2.3. REACTIVOS PARA TRATAMIENTO POR ULTRASONIDO

Sulfato de hierro II heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*Panreac*). Peso molecular 278,02, sólido azul turquesa, inodoro, punto de fusión 64 °C, densidad 1,89 g L⁻¹, solubilidad 400 g L⁻¹ (agua a 20 °C).

Oxígeno suministrado en botellas por *Carbagas*, y borboteado a reactor desde tuberías instaladas en laboratorios.

3.2.4. REACTIVOS PARA ACTINOMETRÍAS

Reactivos principales actinometría:

o-nitrobenzaldehído, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$ (*Panreac Química*, España), peso molecular 151,12, CAS 552-89-6, solubilidad en agua a 20 °C: prácticamente insoluble, punto de fusión 41-43 °C, punto de ebullición 156 °C, densidad 0,350 g cm⁻³.

Etanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (96% v/v *Panreac Química*, España), peso molecular 46,07, CAS 64-17-5, líquido transparente e incoloro, miscible con agua y con la mayoría de los disolventes, punto de fusión: -114,1 °C, punto de ebullición: 78,5 °C.

Hidróxido de sodio, NaOH (*Panreac Química*, España), peso molecular 40,00, CAS 1310-73-2, sólido blanco en forma de lentejas o escamas, translúcido, cáustico, soluble en agua 1.090 g L⁻¹ a 20 °C, punto de fusión 318 °C, punto de ebullición 1.390 °C, pH (50 g L⁻¹) 14.

Otros reactivos:

Aire, suministrado por *Air Liquid*, desde tuberías instaladas en laboratorios.

Ácido fórmico, CH₂O₂ (85%, *Probus S.A., España*), peso molecular 46,03, CAS 64-18-6.

terc-butanol, C₄H₁₀O (>99%, *Probus S.A., España*), peso molecular 74,12, CAS 75-65-0.

p-benzoquinona, C₆H₄O₂ (*Merck, Alemania*), peso molecular 108,09, CAS 106-51-4, densidad 1,32 g cm⁻³.

Dióxido de titanio, TiO₂ (*Degussa P-25*).

3.2.5. REACTIVOS PARA LA DETERMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES EN AGUA RESIDUAL

Para el análisis de los microcontaminantes existentes en el efluente de agua residual en la ETAR de Vidy (Lausanne, Suiza) se utilizaron los siguientes reactivos: metanol, hexano, acetonitrilo y acetato de etilo, en estado puro (*Romil*). El agua empleada era de calidad LC-MS (*Millipore*). Los estándares internos deuterados para la medida de los diferentes compuestos fueron suministrados por *TRC Chemicals* (Canada), *Fluka* y *Ehrenstorfer*. El resto de productos químicos usados eran de Biosolve o Sigma-Aldrich.

3.3. EQUIPOS ANALÍTICOS Y METODOLOGÍAS

3.3.1. HPLC (HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY)

Para el seguimiento de la concentración del PRO en los diferentes experimentos de degradación del mismo mediante POAs, y para el seguimiento del o-nitrobenzaldehído en las actinometrías, se empleó un HPLC *Waters Chromatograph*, con detector de fotodiodos *Waters 996* y el software *Empower Pro 2002 Water Co.* Como ya es sabido, la cromatografía es un método físico de separación basado en la distribución de los componentes de una mezcla entre dos fases inmiscibles, una fija o estacionaria y otra móvil. En la cromatografía líquida, la fase móvil es un líquido que fluye a través de una columna que contiene la fase fija. La separación de los componentes de la mezcla será función de diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y el relleno de la columna cromatográfica. La columna empleada fue una *SEA 18 5µm 15x0,46* de *Teknokroma*.

Para la medida del PRO, los parámetros de análisis fueron: fase móvil compuesta por agua (pH 3, H_3PO_4) y acetonitrilo (70:30), inyectada con un caudal de $0,80 \text{ mL min}^{-1}$, volumen de inyección de $10 \mu\text{L}$, y la detección a una absorbancia UV máxima de $213,7 \text{ nm}$.

Para la medida del o-nitrobenzaldehído, los parámetros de análisis fueron: fase móvil compuesta por agua (pH 3, H_3PO_4) y acetonitrilo (40:60), inyectada con un caudal de $0,60 \text{ mL min}^{-1}$, volumen de inyección de $5 \mu\text{L}$, y la detección a una absorbancia UV máxima de 258 nm .

3.3.2. COT (CARBONO ORGÁNICO TOTAL)

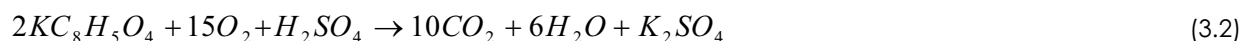
La medida del carbono orgánico total (COT) se realizaba para tener una idea de la mineralización obtenida en los procesos de degradación. No obstante, hay que indicar que lo que realmente se medía era el COD (carbono orgánico disuelto), ya que las muestras están previamente filtradas a $0,45 \mu\text{m}$.

Para la medida del carbono orgánico total de las muestras, se empleó un instrumento modelo *TOC-V_{CSN} SHIMADSU*. Este proceso se basa en la medida del carbono total (TC) al que se le sustrae el carbono inorgánico (IC). Para la medida del TC se realiza la oxidación total de la muestra a CO_2 mediante una reacción catalizada por platino a $680 \text{ }^\circ\text{C}$, para ser luego analizada por un analizador infrarrojo de gases (*NDIR*). Para el análisis del IC, las muestras se acidifican previamente en una cámara de reacción con H_3PO_4 (25% p/v), haciendo borbotear aire sintético para asegurar el arrastre del CO_2 presente en la muestra, que luego es medido de la misma forma que en el TC.

La calibración se realiza haciendo uso de hidrógeno ftalato de potasio.

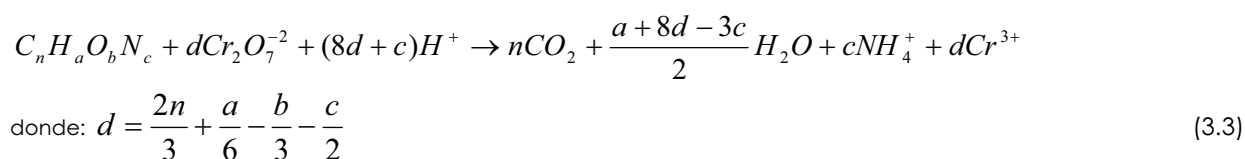
3.3.3. DQO (DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO)

Esta medida se realiza a través del oxígeno consumido para la oxidación de la materia orgánica y la inorgánica oxidable. Normalmente se calcula como una relación entre la oxidación de ftalato por dicromato y oxígeno, como describen las reacciones:



Considerando que 10 moles de dicromato potásico tienen el mismo poder de oxidación que 15 moles de oxígeno, la DQO teórica del ftalato ácido de potasio es 1,175 g de oxígeno por gramo de ftalato.

El análisis de DQO (*Standard Methods*, 5220 D) consiste en calentar durante dos horas a 150 °C un volumen de muestra con exceso de dicromato potásico en presencia de ácido sulfúrico en un vial cerrado. Durante este período, la materia orgánica se oxida y el dicromato da lugar a iones Cr^{3+} en la solución. La concentración de estos iones se mide mediante un método colorimétrico. La siguiente ecuación describe la reacción entre un compuesto orgánico y el ión dicromato:



Para preparar los viales de digestión, se mezclaban 2,5 mL de muestra con 1,5 mL de una disolución 0,2 N de dicromato y 3,5 mL de una disolución catalizadora de Ag_2SO_4/H_2SO_4 5,4:1000 g/g. Tras dos horas de digestión a 150 °C, los viales se dejan enfriar en oscuridad a temperatura ambiente. Para realizar la medida colorimétrica de los iones Cr^{3+} , se emplea un espectrómetro (*Odyssey DR/2500*), calibrado previamente con soluciones estándar de hidrógeno ftalato de potasio a 420 nm. Las muestras se miden a esta longitud de onda también, y se comparan con un blanco realizado de igual forma pero con agua Milli-Q. Con los valores de los estándares se hace una regresión lineal, a partir de la cual se podrán calcular los valores correspondientes a las muestras. Los resultados se expresan en $mg\ O_2\ L^{-1}$.



Fig. 3.14- Espectrómetro para DQO (Odyssey DR/2500)

3.3.4. DBO (DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO)

Para hacer un seguimiento de la variación de la biodegradabilidad de las muestras, durante los experimentos de fotocatalisis, se realizó la medida de la DBO. Para realizar los análisis se empleó el sistema manométrico *Oxitop®* (*Standard Methods*, 5210D). La DBO mide el consumo de oxígeno por los microorganismos durante un período de tiempo establecido y a temperatura controlada (en este caso, 5 días a 20 °C).

En los análisis realizados con el *Oxitop®*, se emplea un manómetro instalado en la tapa de las botellas, que relaciona el consumo de oxígeno con los cambios de presión. Durante la respiración microbiana, se produce CO₂ que es eliminado por un agente fuertemente alcalino (NaOH). El volumen empleado para rellenar las botellas va a depender del rango de DBO esperado para las muestras a analizar, en este caso, se emplearon 425 mL de muestra. Con esta cantidad, la máxima DBO que se puede medir es de 40 mg O₂ L⁻¹. A las muestras se les añade además un buffer (2,595 mL NaH₂PO₄ 1,5 N) a un pH de 7,2, y también 0,865 mL de cada uno de los nutrientes: NH₄Cl, MgSO₄, FeCl₃, CaCl₂ y KOH. Las bacterias empleadas para llevar a cabo el análisis vienen en cápsulas de *Cole-Parmer Instrument Co*. La biomasa se activa durante dos horas previamente con burbujeo constante de aire, tras este tiempo, se utilizan 0,650 mL de la disolución sobrenadante para el análisis en cada botella. Para evitar nitrificación y consumo de O₂ por esta causa, se añaden a cada botella 9 gotas de un inhibidor. Las botellas se dejan en digestión durante un período de 5 días, midiendo el consumo de oxígeno tras este período directamente de las tapas de las botellas, en mg O₂ L⁻¹.



Fig. 3.15- Botellas para DBO

3.3.5. ESPECTROFOTOMETRO

Se empleó un espectrofotómetro *Perkin Elmer Lambda 20* para conocer el espectro de transmitancia del principal compuesto modelo empleado, el PRO, también del actinómetro o-nitrobenzaldehído y, además, poder hacer un seguimiento de la aromaticidad de las muestras durante el proceso de fotocatalisis. Para las medidas, las muestras se depositaban en una

cubeta de cuarzo de 1x1x3 cm³. El equipo mide la cantidad de luz en cada longitud de onda que es capaz de atravesar la cubeta, mostrando una relación respecto a la cantidad de luz incidente. Así, se mide la cantidad de luz transmitida o dispersada por la solución.

3.3.6. MICROTOX – TEST DE TOXICIDAD

Uno de los equipamientos empleados para realizar un seguimiento de la toxicidad de las muestras, durante el proceso de fotocátalisis del propranolol, fue el analizador *Microtox*® M500, según el procedimiento del fabricante *Azur Environmental*. El reactivo empleado en el *Microtox* es una preparación que viene congelada y deshidratada de una cepa de bacteria marina, la *Vibrio Fischeri* (NRRL Lumber B-11177, *Azur Env.*).

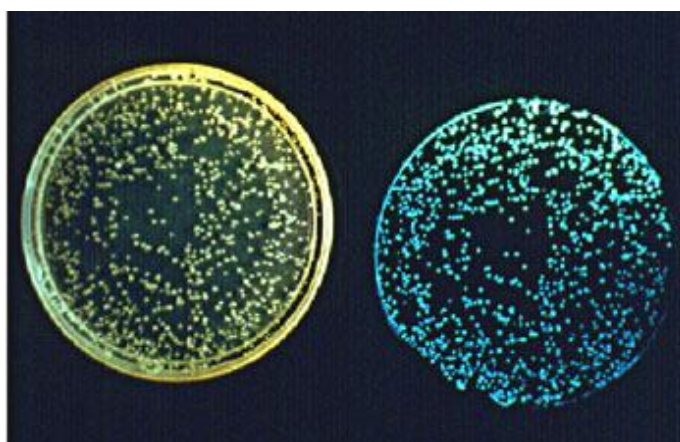


Fig. 3.16- Bacterias marinas luminiscentes *Vibrio Fischeri*

En este test se hace uso de organismos luminiscentes que son expuestos a una serie de muestras diluidas en distintas medidas (45,0, 22,5, 11,25 y 5,62%). Se mide la variación en la luminiscencia, tras un tiempo de contacto (5-15 min), y se compara con unos parámetros de control o blancos. Esta variación es atribuida al efecto que tienen las muestras sobre los organismos y traducida en medidas de toxicidad. Los resultados se expresan en $\text{Equitox}/\text{m}^3$ ($1/\text{EC}_{50} \cdot 100$), siendo EC_{50} la concentración efectiva de la muestra de contaminante que causa una inhibición del 50% del metabolismo de la bacteria, medido a través de la luminiscencia.

3.3.7. ESI-MS (ELECTROSPRAY IONIZATION/MASS SPECTROMETRY)

Para la medida de los intermedios de reacción del PRO durante la fotocátalisis, se recolectaron muestras del *Reactor A*, entre los 180 y 360 min de reacción, zona donde se observaron altos picos de intermedios mediante HPLC. A partir de estas muestras, se identificaron algunos intermedios con datos de masas de iones m/z (*mass-to-charge ratio*). El equipo empleado fue un *electrospray ESI-MS* y un *LC-MSD-TOF (2006)* espectrómetro de masas.

3.3.8. UPLC-MS/MS

Para la determinación de los microcontaminantes existentes en efluentes de ETAR, de muestras tratadas en los Reactores D, E, F y G, se realizaron medidas analíticas según la metodología propuesta por Morash et al. (2010) [272]. En primer lugar las muestras de agua residual se acidificaban a pH 2,5 y se filtraban mediante fibras de vidrio, con tamaño de poro de 0,7 μm . Tras la adición de estándares internos, las muestras se concentraban por medio de una extracción (SPE, solid-phase extraction). Los análisis posteriores se llevaron a cabo mediante Ultra-Performance Liquid-Chromatography acoplado con espectrofotometría de masas UPLC-MS/MS (Acquity UPLC TQD system, WATERS).

En el cálculo de los porcentajes de eliminación de cada CE tras los tratamientos, se tuvieron en cuenta algunas consideraciones. Si una sustancia no era detectada tras el tratamiento, se empleaba como valor final su límite de detección (LD), calculado como $LD=LOQ/3,33$, siendo el LOQ el límite de cuantificación. Este valor de LD era el empleado en el cálculo del porcentaje de eliminación del compuesto tras el experimento. Además, si al realizar este cálculo porcentual, se obtenía un valor por debajo del 80%, esta degradación no era tomada en cuenta en los resultados.

3.3.9. MEDICIÓN DE H_2O_2 Y HIERRO

Las medidas de hierro total en los experimentos de foto-Fenton (Reactores D y G), así como el hierro ya existente en las aguas residuales (efluentes ETAR) empleadas, se realizaban empleando un ICP-EOS, *Shimadzu ICPE-9000*. Se trata de la conjunción de plasma de acoplamiento inductivo (ICP), que es una fuente de ionización, junto con un espectrofotómetro de emisión óptico (OES). En esta técnica, se realiza la introducción continua de la muestra líquida mediante un sistema de nebulización que forma un aerosol que es transportado por argón (*Carbagas*) a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector, sensible a la luz, se encarga de medir las intensidades de las líneas.

El peróxido de hidrógeno fue analizado en algunos experimentos de foto-Fenton y UV/ H_2O_2 (Reactores D y G) por medio del método del sulfato de titanilo (TiOSO_4 , *Fluka*). Este método se basa en la formación de un compuesto amarillo estable a partir de la reacción del H_2O_2 con el TiOSO_4 , teniendo este compuesto máxima absorción a 410 nm. La absorbancia fue medida con un espectrofotómetro *Perkin-Elmer UV-Vis Lambda 20*.

3.3.10. MEDIDAS DE PH

Para las medidas de pH se empleó un pHmetro *Crison GLP 22*, en los Reactores A, B y C, y en los Reactores D, E, F y G se usó un modelo *pH/Ion S220, Seven Compact, Mettler Toledo*.

3.3.11. MEDIDA DE LA RADIACIÓN SOLAR

Durante los experimentos de fotólisis y fotocatalisis heterogénea empleando luz solar, la radiación se midió con un radiómetro (*Delta OHM, LP 471 UVA*). Éste se situaba, durante la experimentación, en el panel donde se ubicaban los reactores CPCs con la misma orientación e inclinación (Reactor B). Este medidor provee datos de radiación directa en el rango de longitudes de onda de 315 a 400 nm, en W m^{-2} ($UV_{G,n}$).

A partir de estos datos se calcula la energía acumulada, $Q_{UV,n}$ (kJ L^{-1}), a través de la ecuación (3.4):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_{CPC}}{V_{TOT}} \quad (3.4)$$

siendo, ($\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$)

Donde, t_n es el tiempo experimental de cada muestreo (s), $\overline{UV}_{G,n}$ es la radiación media UV_G durante cada intervalo de muestreo Δt_n , A_{CPC} es la superficie de los colectores ($0,228 \text{ m}^2$), y V_{TOT} es el volumen total de la instalación (10 L).



Resultados y Discusión

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ORGANIZACIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se detallan y discuten los principales resultados obtenidos durante la tesis, publicados y no publicados. Para ello, se ha dividido en tres grandes bloques, tal como se esquematiza a continuación:

a) Degradación del compuesto modelo propranolol

- Fotólisis del propranolol
 - En instalación de laboratorio (Reactor A)
 - En planta piloto solar (Reactor B)
- Fotocatálisis heterogénea del propranolol
 - En instalación de laboratorio (Reactor A)
 - En planta piloto solar (Reactor B)
- Foto-Fenton a pH 3 del propranolol
 - En instalación de laboratorio (Reactor C)

b) Degradación de un grupo de microcontaminantes presentes en efluente de ETAR

- UV, UV/H₂O₂, Fenton y foto-Fenton a pH neutro
 - En instalación de laboratorio (Reactores D y E)
 - En planta piloto (Reactor G)
- Ultrasonido y ultrasonido combinado
 - En instalación de laboratorio (Reactor F)

c) Actinometrías: comparación de metodologías y evaluación en sistema fotocatalítico

- En instalación de laboratorio (Reactor A)

Por tanto, se han empleado siete instalaciones distintas, que se han explicado con detalle en el apartado de materiales y métodos y que se resumen a continuación:

- Reactor A: Reactor Tubular con recirculación interna(simulador solar)
- Reactor B: Planta Piloto Solar con recirculación interna (CPCs)
- Reactor C: Reactor Cilíndrico en discontinuo (lámpara UV-A)
- Reactor D: Reactor Cilíndrico en discontinuo (lámpara UV-254 nm)
- Reactor E: Reactor Cilíndrico en discontinuo (simulador solar)
- Reactor F: Reactor para Ultrasonido en discontinuo
- Reactor G: Planta Piloto para Efluente de ETAR en continuo

4.1.1. TABLA DE EXPERIMENTACIONES

En la tabla 4.1 se muestran los detalles de los experimentos más relevantes realizados durante este trabajo, detallando las condiciones de operación y resultado más importante, así como el capítulo correspondiente dentro de esta tesis.

Tabla 4.1- Tabla resumen de los experimentos presentados en el documento

N° Proceso	Reactor	Radiación	otros (Reactor)	CEs	[CEs] ₀ (mg/L)	[TiO ₂] (g/L)	Otros	pH ₀	Volumen (L)	Caudal (mL/min)	T° (°C)	Tiempo (min)	Resultados-Análisis	% Conversión PRO	Repeticiones	Publicación	Apartado tesis
1	Fotólisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	-	libre	1	714	25	360	[PRO], TOC, DQO	37	2	P.2	4.2.2
2	Fotólisis	A	Xe	Cuarzo	Propranolol	50	-	libre	1	714	25	360	[PRO], TOC, DQO	84	2	P.2	4.2.2
3	Fotólisis	A	Xe	Cuarzo+filtro	Propranolol	50	-	libre	1	714	25	360	[PRO], TOC	47	2	P.2	4.2.2
4	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,05	libre	1	714	25	360	[PRO], TOC	84	2	P.2	4.2.3
5	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,1	libre	1	714	25	360	[PRO], TOC	92	2	P.2	4.2.3
6	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,2	libre	1	714	25	360	[PRO], TOC	96	3	P.2	4.2.3
7	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	libre	1	714	25	360	[PRO],TOC,pH	99	4	P.1	4.2.3
8	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	libre	1	714	25	360	DBO ₅	99	2	P.1	4.2.3
9	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	libre	1	714	25	360	DQO,SUVA,NO _{2/3} toxicidad	99	2	P.1	4.2.3
10	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	libre	1	714	25	360	Intermedios	99	1	P.1	4.2.3
11	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,5	libre	1	714	25	360	[PRO], TOC	100	2	P.2	4.2.3
12	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	10	0,4	libre	1	714	25	10	[PRO]	42	2	-	4.2.3
13	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	20	0,4	libre	1	714	25	10	[PRO]	29	2	-	4.2.3
14	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	30	0,4	libre	1	714	25	10	[PRO]	28	2	-	4.2.3
15	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	libre	1	714	25	10	[PRO]	19	2	-	4.2.3
16	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	25	0,4	libre	1	714	25	240	[PRO]	100	2	-	4.2.3
17	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	libre	1	714	25	240	[PRO]	94	2	-	4.2.3
18	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	100	0,4	libre	1	714	25	240	[PRO]	71	2	-	4.2.3
19	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	Matriz: AARR	1	714	25	360	[PRO], NPOC	63	2	-	4.2.3
20	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	Aire burbujeado	1	714	25	240	[PRO]	94	2	-	4.2.3
21	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	50 mL tBOH	1	714	25	240	[PRO]	14	2	-	4.2.3
22	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	0,004 g/L BQ	1	714	25	240	[PRO]	93	2	-	4.2.3
23	Fotocatálisis	A	Xe	Duran	Propranolol	50	0,4	0,5 g/L AcF	1	714	25	240	[PRO]	7	2	-	4.2.3
24	Fotólisis	B	Sol	Cuarzo	Propranolol	50	-	Q _{UV} (K/J/L)=1,8	1	714	25	>240	[PRO], TOC	55	1	P.2	4.2.2
25	Fotocatálisis	B	Sol	Cuarzo	Propranolol	50	0,1	Q _{UV} (K/J/L)=1,4	1	714	25	>240	[PRO], TOC	65	2	P.2	4.2.4
26	Fotocatálisis	B	Sol	Cuarzo	Propranolol	50	0,2	Q _{UV} (K/J/L)=1,2	1	714	25	>240	[PRO], TOC	65	2	P.2	4.2.4
27	Fotocatálisis	B	Sol	Cuarzo	Propranolol	50	0,4	Q _{UV} (K/J/L)=1,5	1	714	25	>240	[PRO],TOC,DQO,pH	83	3	P.2	4.2.4
28	Fotocatálisis	B	Sol	Cuarzo	Propranolol	50	0,4	Q _{UV} (K/J/L)=1,5	1	714	25	>240	DBO ₅ , toxicidad	83	2	P.2	4.2.4

(Tabla 4.1- continuación)

N° Proceso	Reactor	Radiación	otros (Reactor)	CEs	[CEs] ₀ (mg/L)	[Fe ²⁺] (g/L)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH ₀	Volumen (L)	Caudal (mL/min)	Tª (°C)	Tiempo (min)	Resultados-Análisis	% Conversión PRO (15')	Repeticiones	Publicación	Apartado tesis
29	Foto-Fenton	C	UV-A	Cuarzo	Propranolol	25	1	28,08	2	-	25	60	[PRO], TOC	93	1	-	4.2.5
30	Foto-Fenton	C	UV-A	Cuarzo	Propranolol	25	1	56,16	2	-	25	60	[PRO], TOC	92	1	-	4.2.5
31	Foto-Fenton	C	UV-A	Cuarzo	Propranolol	25	5	28,08	2	-	25	60	[PRO], TOC	96	2	-	4.2.5
32	Foto-Fenton	C	UV-A	Cuarzo	Propranolol	25	5	56,16	2	-	25	60	[PRO], TOC	99	2	-	4.2.5
33	Foto-Fenton	C	UV-A	Cuarzo	Propranolol	100	1	28,08	2	-	25	60	[PRO], TOC	38	4	-	4.2.5
34	Foto-Fenton	C	UV-A	Cuarzo	Propranolol	100	1	56,16	2	-	25	60	[PRO], TOC	50	2	-	4.2.5
35	Foto-Fenton	C	UV-A	Cuarzo	Propranolol	100	5	28,08	2	-	25	60	[PRO], TOC	58	2	-	4.2.5
36	Foto-Fenton	C	UV-A	Cuarzo	Propranolol	100	5	56,16	2	-	25	60	[PRO], TOC	61	3	-	4.2.5

(Tabla 4.1- continuación)

N° Proceso	Reactor	Radiación	otros (Reactor)	CEs	$\Sigma[CEs]_0$ (mg/L)	$[Fe^{2+}]$ (g/L)	$[H_2O_2]$ (mg/L)	pH ₀	Volumen (L)	Caudal (m ³ /h)	T° (°C)	Tiempo (min)	Resultados-Análisis	% Conversión global	Repeticiones	Publicación	Apartado tesis
37 Fotólisis	D UV-C			CEs en AARR 14,32			50	libre 0,4	-	17	10	10	concentración cada CE	44	1	P.3 4.3.2	
38 Fenton	D UV-C			CEs en AARR 14,32		5	50	libre 0,4	-	17	30	30	concentración cada CE	30	1	P.3 4.3.3	
39 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 14,32		5	50	libre 0,4	-	17	10	10	concentración cada CE	73	1	P.3 4.3.5	
40 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 14,32		5	50	libre 0,4	-	17	30	30	concentración cada CE	94	1	P.3 4.3.5	
41 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 14,32		5	50	libre 0,4	-	17	90	90	concentración cada CE	97	1	P.3 4.3.5	
42 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 14,32		5	25	libre 0,4	-	17	10	10	concentración cada CE	67	1	P.3 4.3.5	
43 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 14,32		5	10	libre 0,4	-	17	10	10	concentración cada CE	61	1	P.3 4.3.5	
44 Foto-Fenton	E SUNI		Sun-test	CEs en AARR 14,32		5	50	libre 0,4	-	<33	90	90	concentración cada CE	46	1	P.3 4.3.5	
45 Fotólisis	D UV-C			CEs en AARR 24,00				libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	35	1	-	4.3.4
46 UV/H ₂ O ₂	D UV-C			CEs en AARR 24,00 filtrado			10	libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	62	1	-	4.3.4
47 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 98,79		5	10	libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	55	1	-	4.3.5
48 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 98,79		5	10	libre 0,4	-	17	10	10	concentración cada CE	74	1	-	4.3.5
49 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 98,79		5	10	libre 0,4	-	17	20	20	concentración cada CE	88	1	-	4.3.5
50 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 98,79		5	10	libre 0,4	-	17	30	30	concentración cada CE	92	1	-	4.3.5
51 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 98,79		5	10	libre 0,4	-	17	40	40	concentración cada CE	92	1	-	4.3.5
52 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 20,76 existente			10	libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	39	1	-	4.3.5
53 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 20,76 existente			20	libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	68	1	-	4.3.5
54 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 20,76 existente			30	libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	87	1	-	4.3.5
55 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 98,79		5	10	libre 0,4	-	17	30	30	concentración cada CE	90	1	-	4.3.5
56 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 98,79		5 (Fe ³⁺)	10	libre 0,4	-	17	30	30	concentración cada CE	90	1	-	4.3.5
57 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 24,00 existente			10	libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	62	1	-	4.3.5
58 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 24,00 5 (Fe ₂ O ₃)			10	libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	68	1	-	4.3.5
59 Foto-Fenton	D UV-C		T°: 12 °C	CEs en AARR 24,00 existente			10	libre 0,4	-	12	5	5	concentración cada CE	63	1	-	4.3.5
60 Foto-Fenton	D UV-C		T°: 17 °C	CEs en AARR 24,00 existente			10	libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	62	1	-	4.3.5
61 Foto-Fenton	D UV-C		T°: 22 °C	CEs en AARR 24,00 existente			10	libre 0,4	-	22	5	5	concentración cada CE	63	1	-	4.3.5
62 Foto-Fenton	D UV-C		adición O ₂	CEs en AARR 24,00 existente			10	libre 0,4	-	17	5	5	concentración cada CE	70	1	-	4.3.5
63 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 98,79 existente			10	libre 0,4	-	17	40	40	Concentración H ₂ O ₂ y Fe	2	-	4.3.5	
64 Foto-Fenton	D UV-C			CEs en AARR 98,79		5	10	libre 0,4	-	17	40	40	Concentración H ₂ O ₂ y Fe	2	-	4.3.5	
65 Sonólisis	F		300kHz+100W	CEs en AARR:Cs:25,36				libre 0,4	-	17	90	90	concentración cada CE	73	1	-	4.3.6
66 Sonólisis/UV ₂₅₄	F		300kHz+100W	CEs en AARR:Cs:25,36				libre 0,4	-	17	90	90	concentración cada CE	95	1	-	4.3.6
67 Sonólisis/UV/Fe	F		300kHz+100W	CEs en AARR:ECs:25,5 mg/L Fe ²⁺				libre 0,4	-	17	90	90	concentración cada CE	94	1	-	4.3.6

(Tabla 4.1- continuación)

N° Proceso	Reactor	Radiación	otros (Reactor)	CEs	Σ [CEs] _o (mg/L)	[Fe ²⁺] (g/L)	[H ₂ O ₂] (mg/L)	pH _o	Volumen (L)	Caudal (m ³ /h)	T ^a (°C)	Tiempo (min)	Resultados-Análisis	% Conversión global	Repeticiones	Publicación	Apartado tesis
68	Fotólisis	UV-C		CEs en AARR	30,87			libre	0,4	4	libre	33 s	concentración cada CE	26	1	P.4	4.4.3
69	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	existente	20	libre	0,4	2	libre	67 s	concentración cada CE	83	1	P.4	4.4.4
70	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	existente	30	libre	0,4	2	libre	67 s	concentración cada CE	83	1	P.4	4.4.4
71	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	2	20	libre	0,4	2	libre	67 s	concentración cada CE	82	1	P.4	4.4.4
72	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	2	30	libre	0,4	2	libre	67 s	concentración cada CE	83	1	P.4	4.4.4
73	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	4	30	libre	0,4	2	libre	67 s	concentración cada CE	84	1	P.4	4.4.4
74	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	existente	20	libre	0,4	4	libre	33 s	concentración cada CE	72	1	P.4	4.4.4
75	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	existente	30	libre	0,4	4	libre	33 s	concentración cada CE	74	1	P.4	4.4.4
76	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	30,87	existente	30	libre	0,4	4	libre	33 s	concentración cada CE	76	1	P.4	4.4.4
77	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	2	20	libre	0,4	4	libre	33 s	concentración cada CE	68	1	P.4	4.4.4
78	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	2	30	libre	0,4	4	libre	33 s	concentración cada CE	62	1	P.4	4.4.4
79	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	17,29	4	30	libre	0,4	4	libre	33 s	concentración cada CE	61	1	P.4	4.4.4
80	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	30,87	existente	30	libre	0,4	5	libre	27 s	concentración cada CE	69	1	P.4	4.4.4
81	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	22,62	existente	40	libre	0,4	6	libre	22 s	concentración cada CE	88	1	P.4	4.4.4
82	Foto-Fenton	UV-C		CEs en AARR	22,62	existente	50	libre	0,4	14	libre	10 s	concentración cada CE	88	1	P.4	4.4.4
N° Proceso	Reactor	Radiación	otros (Reactor)	Actinómetro	[CEs] _o (mg/L)	[TiO ₂] (g/L)	Otros	pH _o	Volumen (L)	Caudal (mL/min)	T ^a (°C)	Tiempo (min)	Resultados-Análisis	Flujo fotónico (μEinstein/s)	Repeticiones	Publicación	Apartado tesis
83	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,1		0,0048 M NaOH	12,8	1	714	25	>120	seguimiento pH	2,81	2	P.5	4.5.2
84	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,0025			7,3	1	714	25	45	seguimiento [o-NB]	2,68	3	P.5	4.5.2
85	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,0025	0,4		6,2	1	714	25	45	seguimiento [o-NB]	1,68	2	P.5	4.5.3
86	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,0025	0,4	60 mL/L tBOH	5,1	1	714	25	45	seguimiento [o-NB]	1,9	1	P.5	4.5.3
87	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,0025	0,4	150 mL/L tBOH	6,2	1	714	25	45	seguimiento [o-NB]	1,62	1	P.5	4.5.3
88	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,0025	0,4	1 g/L ác. fórmico	3,5	1	714	25	45	seguimiento [o-NB]	1,75	1	P.5	4.5.3
89	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,0025	0,4	2 g/L ác. fórmico	2,9	1	714	25	45	seguimiento [o-NB]	1,67	1	P.5	4.5.3
90	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,0025	0,4	mL/L tBOH+1 g/L	3,4	1	714	25	45	seguimiento [o-NB]	1,96	2	P.5	4.5.3
91	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,0025	0,4	27 g/L benzoquin	6,0	1	714	25	45	seguimiento [o-NB]	2,66	2	P.5	4.5.3
92	Actinometría	Xe	Duran	o-NB	0,0025	0,4	Aire burbujeado	6,2	1	714	25	45	seguimiento [o-NB]	2,66	1	P.5	4.5.3

4.2. DEGRADACIÓN DEL PROPRANOLOL

En este apartado se persigue hacer un estudio profundo de la degradación de un contaminante emergente modelo mediante POAs, el fármaco propranolol. Como ya se ha dicho, el PRO fue el primer beta bloqueante desarrollado con éxito. Tiene alto uso, y se trata de un microcontaminante difícil de eliminar en las ETARs convencionales, siendo su eliminación media de menos del 20%. A esto ha de añadirse que el mecanismo por el cual se elimina principalmente en estas estaciones es por adsorción, en lugar de biodegradación [43]. La no eliminación en las estaciones de depuración ha llevado a la aparición de este fármaco en distintos medios acuáticos (ver tabla. 1.4). En este trabajo, se ha estudiado su eliminación por medio de distintas técnicas: fotólisis directa con luz artificial y solar, fotocatalisis heterogénea (TiO_2 en suspensión) con luz artificial y solar, y foto-Fenton a pH ácido.

4.2.1. DEGRADACIÓN DEL PROPRANOLOL EN LITERATURA

En este apartado se revisan los estudios encontrados en la literatura sobre degradación del PRO por fotólisis o POAs, presentando las principales condiciones de operación y resultados en términos de degradación y cinéticas (tabla 4.2).

Tabla 4.2- Estudios en literatura sobre degradación del PRO en aguas empleando fotólisis directa (F.D.) y otros POAs

Tratamiento	Matriz / Concentración de PRO inicial	Condiciones	Resultados	Ref.
F.D.	agua Milli-Q / 1-2 $\mu\text{g/L}$	Xe-lamp 1,1 kW (290-700 nm), reactor cuarzo, T ^o 20 °C, pH 7	k_p : 0,16 h ⁻¹ , $t_{1/2}$: 4,4 h, ϕ : 0,0260	[273]
F.D.	agua desionizada / 1 mg/L	Xe-lamp 1,1 kW (290-800 nm), reactor cuarzo, T ^o 20 °C	k_p : 0,033 h ⁻¹ , $t_{1/2}$: 21 h	[274]
F.D.	agua pura / 10 $\mu\text{g/L}$ and 10 mg/L	Lámp. de Hg HP 125 W (280-600 nm), reactor pyrex	$t_{1/2}$: 8 h (10 $\mu\text{g/L}$)	[275]
F.D.	agua pura / 100 $\mu\text{g/L}$	Luz solar (34 °N) (1Ago-06, 2May-07), reactor cuarzo	k_p^1 : 0,12 h ⁻¹ , $t_{1/2}^1$: 6,0 h, ϕ^1 : 0,017 k_p^2 : 0,084 h ⁻¹ , $t_{1/2}^2$: 8,3 h, ϕ^2 : 0,019	[276]
F.D.	agua pura / 5-137 $\mu\text{g/L}$	Lámp. de Hg LP 1 (254 nm) and 2(254+185 nm), reactor cuarzo	k_p^1 : 4,6 10 ⁻⁴ s ⁻¹ , k_p^2 : 2,5 10 ⁻³ s ⁻¹	[277]
F.D.	agua desionizada / 50 mg/L	Lámp. de Hg 30 W (254 nm), radiación directa, pH libre	k_p : 0,04 h ⁻¹ , ϕ : 0,07	[278]
Fotocatálisis	agua Milli-Q / 100 μM^1 , 200 μM^2	Lámp. de Hg HP 125 W, reactor pyrex, 2 g/L (TiO ₂ P25-suspensión), pH 7	k_{ap}^1 : 0,182 min ⁻¹ , 100% eliminación (40 min) k_{ap}^2 : 0,078 min ⁻¹	[279]
Fotocatálisis	agua Milli-Q / 5 mg/L ¹ , 20 mg/L ²	Xe-lamp 1 kW, 0,25 g/L (TiO ₂ P25-suspensión), T ^o <30°C, pH neutro	% eliminación (120 min): 78% ¹ , 40% ² cinética L-H: k: 0,07 mg/L·min, K: 1,2 L/mg	[280]
Ozonización	efluente ETAR + osmosis inv. / 1,05 $\mu\text{g/L}$	5 mg/L O ₃ , T ^o 20-22 °C, pH 7	k_{O3} : 1 10 ⁵ M ⁻¹ s ⁻¹ , eliminación en 0,8s	[281]
Ozonización	efluente ETAR (tras clarificador 2 ^o rio) / 36 ng/L	0,36 Nm ³ /h O ₃ , T ^o 25 °C, pH 7,63	dosis para eliminación: < 50 μM eliminación a < 4 min	[13]
Ozonización	agua Milli-Q / 0,38 mmol/L	0,34 g/h O ₃ , T ^o 24 °C	eliminación a 8 min (0,47 mmol/L O ₃) (pH 4) k_{O3} : 1 10 ⁵ L/mol·s (pH 5)	[109]
UV/H ₂ O ₂	¹ agua pura, ² agua residual tratada biológicamente / 119 $\mu\text{g/L}$	Lámp. de Hg LP 8W (254 nm), T ^o 20 °C, pH 7	k_{ap}^1 : 3,1 10 ⁻³ s ⁻¹ , k_{ap}^2 : 1,7 10 ⁻³ s ⁻¹	[136]
Fenton	efluente ETAR / 1 $\mu\text{g/L}$	H ₂ O ₂ :Fe(II) = 2,5 (molar), T ^o amb, pH 3, t: 30 min	Fe (II) dosis para: 50% eliminación (2,5 mg/L), 90% eliminación (8,2 mg/L)	[282]

k_p : constante cinética de primer orden, k_{ap} : constante cinética aparente de primer orden, k_{O3} : constante cinética de segundo orden, ϕ : rendimiento cuántico

En este trabajo se estudiará más a fondo la fotocatálisis del PRO, se emplearán para ello dos instalaciones, con luz artificial y solar. Esta última no había sido utilizada hasta la fecha en la degradación de este fármaco. También se estudiará la eliminación del PRO empleando la

técnica del foto-Fenton, tratamiento que no se ha ensayado con anterioridad. Finalmente, se estudiará la fotólisis directa con distintas fuentes de radiación y reactores.

4.2.2. FOTÓLISIS DEL PROPRANOLOL

Se llevó a cabo la fotólisis directa del fármaco propranolol a escala laboratorio bajo radiación artificial (1 L, lámpara de xenón, 1 kW, Reactor A) y en la planta piloto solar (10 L, Barcelona, Sept-2011, Reactor B) (Tabla 4.1, Exp. nº 1-3,24). Todos los experimentos se realizaron con una concentración inicial de PRO de 50 mg L⁻¹ en agua Milli-Q y por duplicado. La desviación estándar media para la degradación del PRO en laboratorio fue de 0,022±0,019.

En el Reactor A, se emplearon dos fotorreactores de distintos materiales (Duran y cuarzo) con semejante morfología y capacidad. El material Duran corta las radiaciones por debajo de los ~300 nm, mientras que el cuarzo deja pasar la radiación por encima de los ~200 nm. Cuando se empleó el fotorreactor de cuarzo, se hicieron dos experiencias, una con un filtro para cortar la radiación por debajo de los 280 nm, y otra sin filtro (Fig. 4.1).

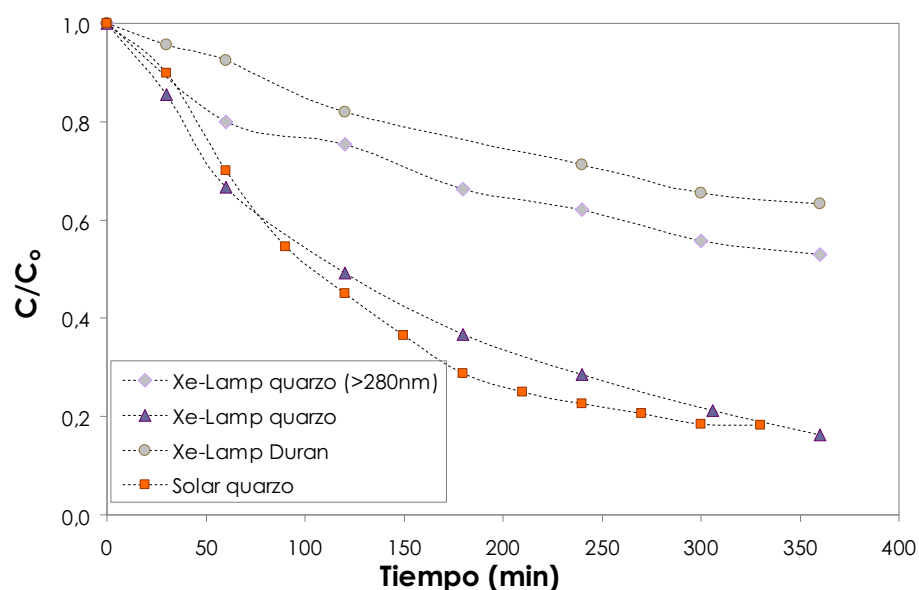


Fig. 4.1- Fotólisis directa del propranolol con lámpara de xenón y luz solar. C₀: 50 mg L⁻¹

Las experiencias de degradación del PRO en laboratorio, empleando el reactor de Duran y el de cuarzo con filtro en 280 nm, dieron respuestas en la evolución de la degradación similares. Después de 240 min, los porcentajes de eliminación del PRO obtenidos fueron de 37,9 y 28,8% para el cuarzo y el Duran, respectivamente. La mineralización obtenida fue bastante escasa, llegando a 8,7 y 4,2% para el mismo tiempo.

La mayor respuesta en la degradación se obtuvo para el reactor de cuarzo sin filtro a 280 nm, y con la luz solar. Esto se debió a la participación de radiación UV-C. En estos casos, tras 240 min se obtuvieron degradaciones de 71,4% en el laboratorio con cuarzo y 77,3% en la planta solar (fotorreactores de cuarzo). Las mineralizaciones obtenidas en ambos casos fueron de 1,9 y 6,6%, respectivamente.

Observando la fotólisis directa con lámparas de Xe, las constantes cinéticas de primer orden encontradas en la literatura son de orden de magnitud similar a las observadas durante esta tesis, incluso para concentraciones iniciales diferentes. Así, para concentraciones iniciales de 1-2 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1 mg L^{-1} y 50 mg L^{-1} , empleando lámparas de Xe, las k_p fueron de 0,16, 0,033 y 0,129 h^{-1} , respectivamente.

Observando las curvas de evolución de la degradación con el tiempo en estos dos últimos casos (fig. 4.1), se ve que tienen comportamientos similares. Sin embargo, para hacer una comparación más cercana, habría que tener en cuenta cuál fue la radiación acumulada en cada caso. Para conocer el flujo fotónico asociado, se llevaron a cabo actinometrías en ambas instalaciones con el método del o-NB [269, 270, 283], que mide la radiación entre los 290 y los 400 nm. De estas experiencias, se determinó que la energía acumulada tras 240 min era de 30 kJ en la instalación solar, y de 13 kJ con la lámpara de xenón y el fotorreactor de cuarzo. Así, se observó la necesidad de una mayor energía acumulada en la planta solar para lograr similar degradación. Esto se podría explicar teniendo en cuenta que la radiación UV-C resulta muy escasa cuando la fuente de luz es el sol, comparada con la lámpara de Xe y observando el espectro de absorción del PRO (fig. 4.2). Los principales picos de absorción de luz del PRO se encuentran en 214 y 290 nm, siendo el más notable el de 214 nm. Esto explica también la baja fotólisis observada, cuando se trabaja con Duran, y el aumento que experimenta al trabajar con fotorreactores de cuarzo.

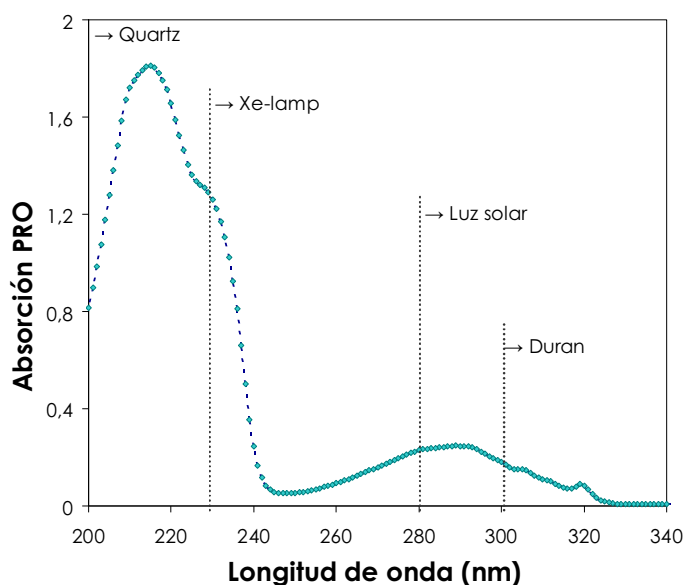


Fig. 4.2- Absorbancia del PRO a distintas longitudes de onda. Rangos de emisión de la radiación solar y de la lámpara de Xe, y rangos de transmisión de la radiación del Duran y el cuarzo

Resumiendo, cuando se trabaja con fotorreactores de cuarzo, donde se permite la entrada en la disolución de PRO de longitudes de onda por encima de los 200 nm, se produce una notable fotólisis directa del compuesto. La fotólisis en este caso sólo se puede atribuir a la componente directa, ya que no hay en el agua otros compuestos capaces de ser activados por la radiación para dar especies reactivas, como el radical hidroxilo. La mineralización observada, sin embargo, es muy baja y más si se compara con otros experimentos de degradación del PRO llevados a cabo mediante distintos POAs, como se verá en próximos capítulos.

4.2.3. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA DEL PROPRANOLOL

Se realizó un amplio estudio de la degradación del compuesto modelo PRO por fotocatalisis heterogénea con TiO_2 (Degussa P-25) en suspensión. Los experimentos se realizaron principalmente en laboratorio (Reactor A), con luz artificial (lámpara de Xe, 1 kW). También se llevó a cabo un estudio en planta piloto solar (Reactor B) y se compararon resultados con la instalación anterior. Las respuestas se analizaron principalmente mediante el seguimiento de la concentración del compuesto y el grado de mineralización obtenido por medio del COT.

Los parámetros analizados fueron:

- Influencia de la concentración de catalizador
- Influencia de la concentración inicial de PRO
- Influencia de la matriz en la que esté el PRO
- Influencia de la fuente de radiación

Además se hicieron distintos estudios de las respuestas obtenidas en la fotocatalisis del PRO:

- Camino de reacción en la degradación del PRO por fotocatalisis, atrapadores de especies reactivas
- Estudio de la evolución en:
 - Degradación
 - Mineralización
 - Oxidación
 - Aromaticidad
 - Biodegradabilidad
 - Toxicidad
- Cinéticas de degradación
- Intermedios de degradación del PRO

En un principio se realizaron experimentos preliminares para conocer la influencia de posibles fuentes de error secundarias. Se realizaron ensayos de adsorción y volatilidad del PRO a temperatura ambiente y en oscuridad con 50 mg L⁻¹ de PRO iniciales. Tras 4 días, las pérdidas por volatilidad fueron de un 1%, y de un 6% por adsorción en el TiO₂ (0,5 g L⁻¹). También se evaluaron las posibles pérdidas por adsorción en la instalación, así, tras 5 horas de hacer recircular una disolución de PRO de 50 ppm, sin luz ni catalizador, éstas fueron de un 2%. Se realizaron todos los experimentos al menos por duplicado.

4.2.3.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

Se realizó un estudio sobre la influencia de la concentración del catalizador en el proceso fotocatalítico para la degradación del PRO (Tabla 4.1, Exp. nº 4-7,11). Para ello se empleó TiO₂ (Degussa P-25) en suspensión, y disoluciones de concentración constante de PRO de 50 mg L⁻¹. Las concentraciones de catalizador se variaron de 0,05 a 0,5 mg L⁻¹, concentraciones habitualmente encontradas en literatura (Fig. 4.3).

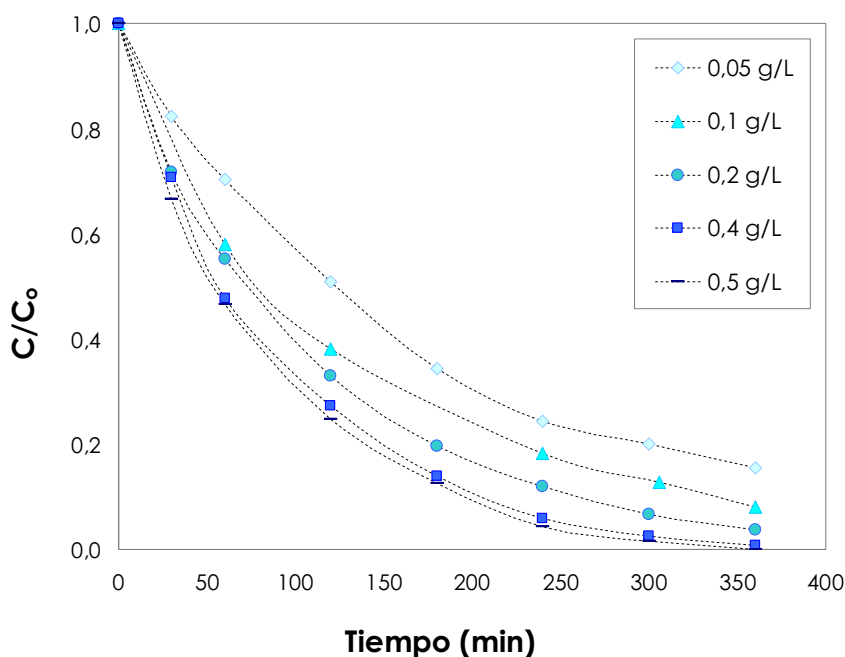


Fig. 4.3- Fotocatálisis del PRO (50 mg L⁻¹) a distintas concentraciones de TiO₂ en suspensión (Reactor A)

Se observó un aumento en la degradación del PRO a medida que se aumentaba la concentración del catalizador hasta pasar de 0,4 a 0,5 g L⁻¹ de carga, donde se observa un acercamiento a una zona asintótica horizontal en la curva (Fig. 4.4). Esto normalmente se corresponde con la máxima concentración de TiO₂ donde todas las partículas se encuentran iluminadas. A partir de este punto, un aumento en la concentración de catalizador va a llevar a fenómenos de apantallamiento, donde la turbidez va a impedir el paso de la luz hacia zonas más internas del reactor, enmascarando la acción positiva del aumento de superficies

fotosensibles. Este valor en la concentración va a depender de la geometría del sistema, características del catalizador y regímenes de operación [108]. En este caso, se tomó como concentración óptima para posteriores estudios 0,4 g L⁻¹.

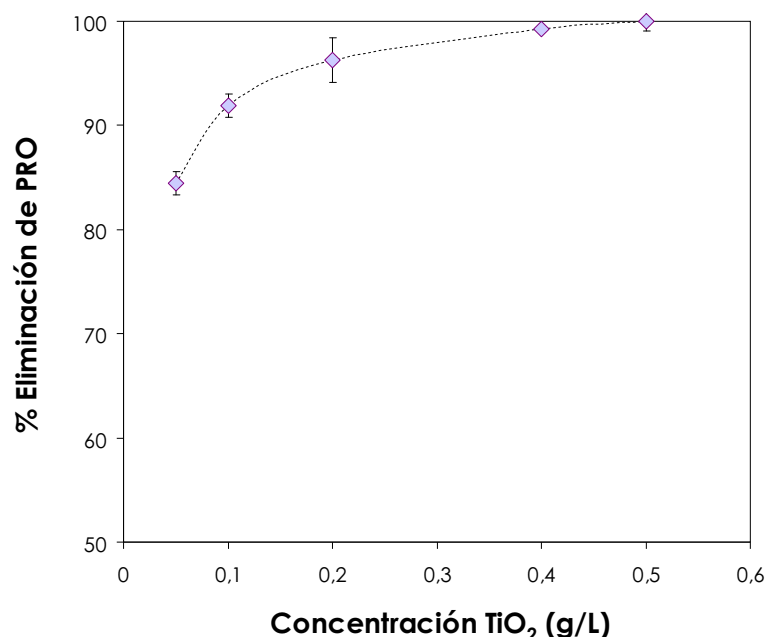


Fig. 4.4- Porcentaje de eliminación del PRO (50 mg L⁻¹) por fotocatalisis a distintas concentraciones de TiO₂ tras 360 min de irradiación. Datos con desviación estándar (Reactor A)

4.2.3.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE PRO

Tradicionalmente, en la fotocatalisis de compuestos orgánicos con TiO₂, se ha establecido que la velocidad de degradación inicial suele aproximarse a una cinética de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [108]. Según este modelo (ec. 4.1), la velocidad de reacción (r), es proporcional a la fracción de superficie cubierta por sustrato (θ_x). k_r es la constante cinética, C es la concentración del contaminante x , y K es la constante de equilibrio de adsorción.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (4.1)$$

El efecto de la concentración inicial de PRO se muestra en la figura 4.5 Para ello se han medido las velocidades de degradación, en los diez primeros minutos de reacción, para concentraciones iniciales de PRO entre 10 y 50 mg L⁻¹ (33-168 $\mu\text{mol L}^{-1}$) y una concentración fija de TiO₂ de 0,4 g L⁻¹ (Tabla 4.1, Exp. n° 12-15). De la representación de $1/r$ frente a $1/C_o$, se obtuvieron las constantes cinética y de adsorción para la fotocatalisis del PRO con TiO₂: $k_r = 4,29 \mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ y $K = 0,01 \text{ L } \mu\text{mol}^{-1}$.

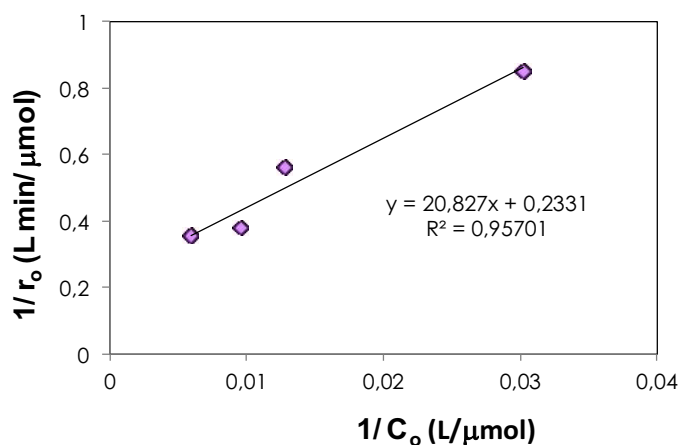


Fig. 4.5- Representación de la inversa de la velocidad inicial en la degradación del PRO vs la inversa de la concentración inicial (Reactor A)

Como es obvio, el conocimiento de las constantes en la cinética de L-H resulta útil para comparar la velocidad de reacción, bajo diferentes condiciones experimentales [206].

4.2.3.3. INFLUENCIA DE LA MATRIZ

Se analizó la degradación del PRO en dos tipos de matrices: agua Milli-Q y efluente de una ETAR (Gavà-Viladecans, Cataluña), para conocer así la influencia que tendría la presencia de materia orgánica sobre el proceso.

Los experimentos se realizaron con 50 ppm de PRO y 0,4 g L⁻¹ de TiO₂ en suspensión, en el Reactor A (Tabla 4.1, Exp. n° 7,19).

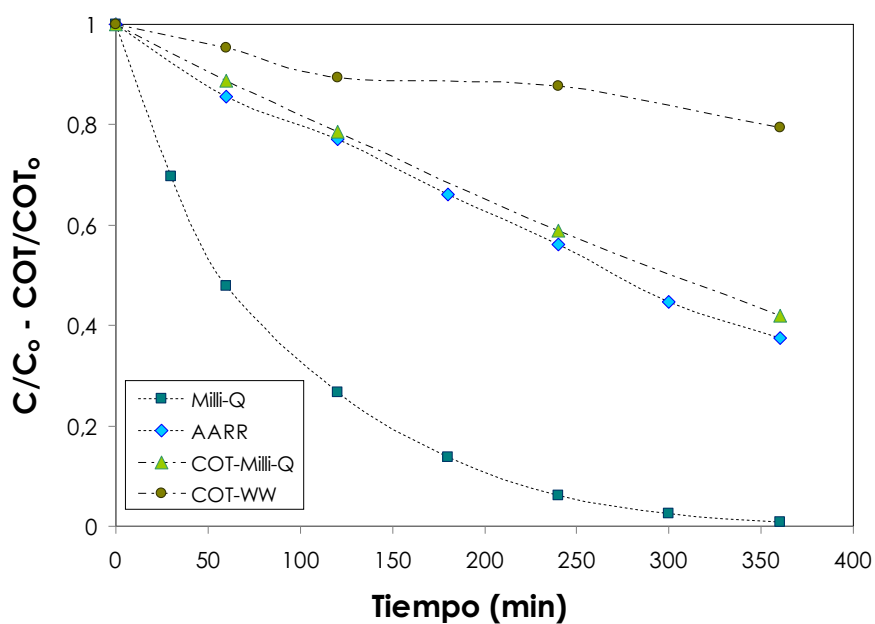


Fig. 4.6- Fotocatálisis del PRO (50 mg L⁻¹ y 0,4 g L⁻¹ TiO₂) en agua Milli-Q y agua residual real (AARR) (Reactor A)

Como se puede observar, la degradación del PRO era más rápida cuando la disolución a tratar se había preparado con agua Milli-Q. Tras 360 min, la eliminación del compuesto fue prácticamente total mientras que, si la matriz era agua residual real, la eliminación de PRO era de un 63% para el mismo tiempo. También se observó cierta diferencia en la mineralización, en el agua residual real, tras el mismo período de tratamiento, se alcanzó un 20%, mientras que en el agua Mill-Q fue de un 58%.

Estas diferencias resultan evidentes teniendo en cuenta que el agua residual lleva materia orgánica (DBO₅: 9 mg L⁻¹, DQO: 54,7 mg L⁻¹, TOC: 11,6 mg L⁻¹, turbidez: 2,1 NTU), que va a competir en la fotocatalisis por las especies activas para la degradación de PRO, además puede absorber o apantallar parte de los fotones. También se ha de considerar la posible interferencia de iones inorgánicos, que pueden producir inactivación de la superficie del catalizador [111].

4.2.3.4. CONTRIBUCIÓN DE LAS DIFERENTES ESPECIES REACTIVAS

Para conocer el mecanismo por el cual se produce la degradación del PRO en fotocatalisis, se emplearon diferentes secuestrantes de las especies reactivas involucradas en el proceso (Tabla 4.1, Exp. nº 20,23). La finalidad perseguida era bloquear, de forma sistemática y alternativa, caminos posibles de reacción para la degradación del PRO y ver el efecto observado en la eliminación del mismo.

En fotocatalisis, se sabe que la especie que participa de forma prioritaria en la oxidación de contaminantes es el radical hidroxilo (HO^\bullet). Sin embargo, existen otras especies que también pueden ser participes, como el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), el h^+ , que es un poderoso oxidante, o los e^- que son buenos reductores [284, 285].

Los experimentos se llevaron a cabo empleando 0,4 g L⁻¹ de TiO₂ en suspensión y 50 mg L⁻¹ de PRO con una cantidad adecuada de cada compuesto secuestrante; oxígeno (saturación con aire), p-benzoquinona (BQ) (0,004 g L⁻¹, relación 1:10 molar para BQ:PRO), terc-butanol (tBOH) (5% v/v), ácido fórmico (AcF) (0,5 g L⁻¹). Estas especies secuestrantes y sus concentraciones fueron elegidas según estudios similares encontrados en literatura.

El oxígeno es un secuestrante de electrones, empleado para inhibir la recombinación de los pares e^-/h^+ , que van a promover la formación de especies activas como el radical hidroxilo [285].

El radical superóxido puede reaccionar directamente con compuestos orgánicos oxidándolos. La formación de este radical tiene lugar a través de la adsorción de las moléculas de O_2 en el catalizador y su reacción con los electrones fotogenerados (ec. 1.40). Para conocer la posible participación de los radicales $O_2^{\bullet-}$ en la degradación del PRO, se añadió la BQ como

secuestrante de los mismos. Este compuesto tiene la habilidad de atrapar aniones superóxido mediante un mecanismo sencillo de transferencia de electrones (ec. 4.2) [286, 287].



Como secuestrante del radical hidroxilo, se empleó el tBOH, que actúa según la ecuación (4.3) [288]:



Se empleó el AcF como secuestrante de los huecos h^+ [288-290]. El ácido fórmico se adsorbe fuertemente a la superficie del TiO_2 en condiciones ácidas o neutras y reacciona con los huecos a través del HCO_2^- (ec. 4.4), que además estará bloqueando la formación de radicales hidroxilo (ec. 1.39).



La figura 4.7 muestra la evolución de la degradación del PRO con el tiempo, al añadir las especies secuestrantes, comparando con la fotocatalisis sin añadirlas.

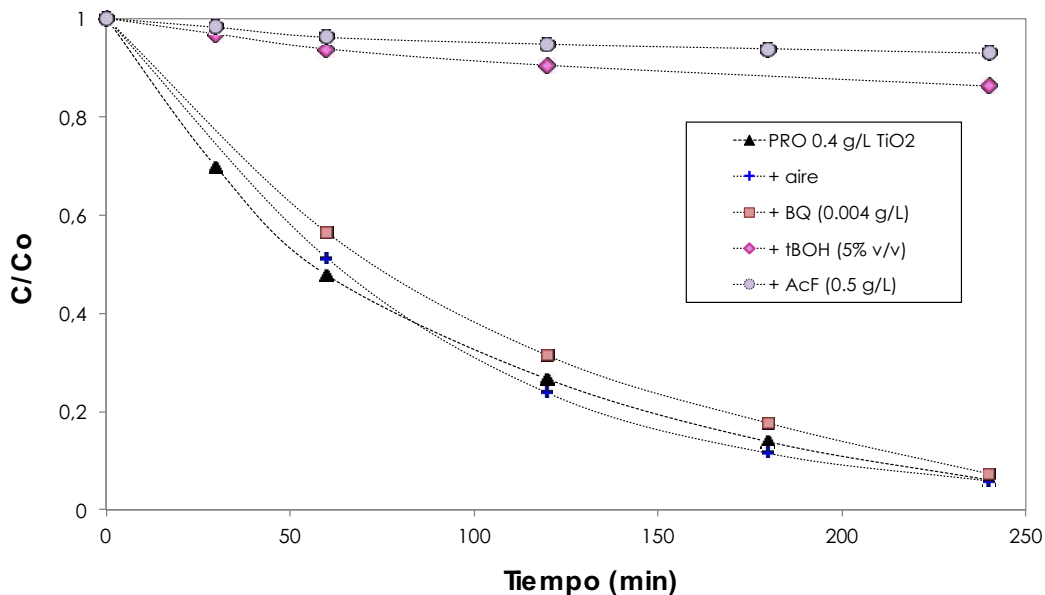


Fig. 4.7- Fotocatalisis del PRO (50 mg L⁻¹ y 0,4 g L⁻¹ TiO₂), con el uso de especies secuestrantes (Reactor A)

Como se observa, hubo un notable efecto al añadir el AcF y el tBOH, los responsables de atrapar las especies reactivas h^+ y HO^{\bullet} , pasando de una degradación del PRO (sin secuestrantes) de un 94%, a los 240 min, a degradaciones de 7 y 14%. Así, todo parece indicar que el principal camino de degradación del PRO es a través del radical hidroxilo, pudiendo haber cierta contribución de los huecos, aunque el bloqueo de los mismos también está

relacionado con la generación de los radicales HO^\bullet . Además, se puede deducir que la contribución por fotólisis a la degradación del PRO se ve considerablemente reducida cuando hay TiO_2 en el medio. Observando los experimentos en condiciones similares de fotólisis directa, la degradación del PRO fue de un 29% tras 240 min, viéndose disminuida esta eliminación al tener TiO_2 en el medio, con el bloqueo de la fotocatalisis por las especies secuestrantes.

4.2.3.5. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

La degradación fotocatalítica del PRO se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden (Tabla 4.1, Exp. n° 4-6,11,16-18).

Realmente, el principal responsable de la degradación del PRO es el radical hidroxilo, y la cinética sería función de la concentración de estos radicales y del PRO (C). Sin embargo, para simplificar la cinética, teniendo en cuenta la corta vida de los radicales hidroxilo y su concentración prácticamente constante, ésta se puede ajustar a un pseudo-primer orden incluyendo el término de la concentración de los radicales en la constante cinética de primer orden aparente (k_{ap}) (ec. 4.5):

$$r = k_{HO^\bullet} [HO^\bullet] \cdot C = k_{ap} C \quad (4.5)$$

Para realizar los ajustes cinéticos, se representó el logaritmo neperiano (cambiado de signo) de la concentración normalizada de PRO frente al tiempo, para los primeros 180 min. De la pendiente se obtiene la k_{ap} (Fig. 4.8).

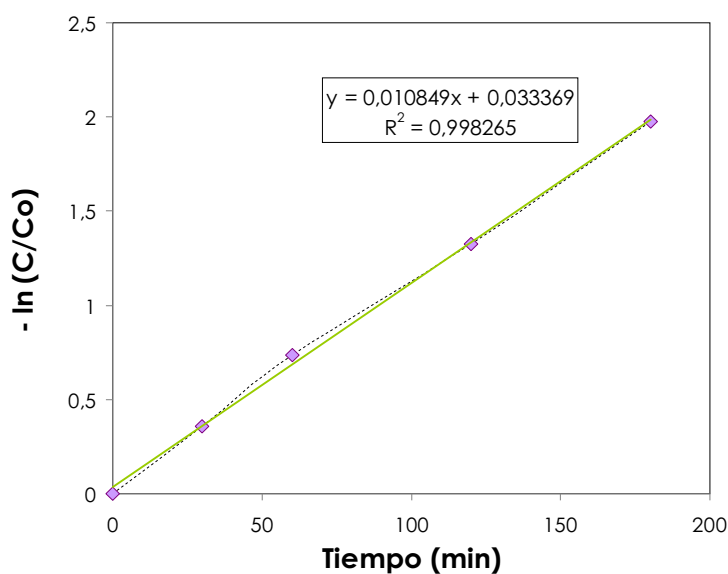


Fig. 4.8- Ejemplo de cálculo de cinéticas, para 50 mg L⁻¹ de PRO y 0,4 g L⁻¹ de TiO_2 (Tabla 4.1, Exp. n° 17) (Reactor A)

Se calcularon las cinéticas de primer orden para la degradación del PRO en diferentes condiciones; haciendo un barrido de la concentración de catalizador (0,05 a 0,5 g L⁻¹) y de la concentración inicial de PRO (25-100 mg L⁻¹) (Tabla 4.3).

Tabla 4.3- Constantes aparentes de primer orden para la fotocatalisis del PRO a distintas condiciones

[PRO] ₀ (g/L)	[TiO ₂] ₀ (g/L)	k _{ap} (min ⁻¹)	r ²
50	0,05	0,00583	0,9981
50	0,10	0,00901	0,9989
50	0,20	0,00925	0,9956
50	0,40	0,01085	0,9983
50	0,50	0,01133	0,9984
25	0,40	0,01391	0,9933
100	0,40	0,00540	0,9899

Se observa un aumento en las velocidades de degradación al ir aumentando la concentración de catalizador y manteniendo constante la del fármaco. Este aumento se ve que disminuye notablemente al pasar de 0,4 a 0,5 g L⁻¹ de TiO₂, punto en el que probablemente todas las partículas de catalizador se encuentren iluminadas, y por tanto, concentraciones mayores resultarían en detrimento de la degradación del PRO por fenómenos de *scattering* de la luz. También se observó una degradación más rápida al bajar la concentración de PRO; al reducir la concentración de fármaco a la mitad, la velocidad de reacción observada fue 1,3 veces mayor. Por otra parte, al aumentar la concentración de PRO al doble, la velocidad de degradación bajó a la mitad.

Retomando los estudios encontrados en la literatura (Tabla 4.2), se observó que, trabajando con bajas concentraciones de PRO iniciales (100 μg L⁻¹), la degradación total del fármaco por fotocatalisis necesitaba de 40 min, con una k_{ap} de 0,182 min⁻¹ [279], constante prácticamente igual a la encontrada empleando UV/H₂O₂ con similar concentración inicial [136]. En este estudio, usando concentraciones más altas de fármaco (25 mg L⁻¹) se necesitó de 300 minutos para su eliminación completa, con una k_{ap} de 0,0139 min⁻¹, del orden de 10 veces inferior. Así, la concentración inicial de fármaco va a influir marcadamente sobre la velocidad de degradación.

Por Fenton, se pudo degradar un 50% de 1 μg L⁻¹ de PRO en 30 min con 2,5 mg L⁻¹ de Fe (II) [282]. En este trabajo, con el mismo tiempo de tratamiento, se pudo alcanzar también el 50% de degradación, pero con una concentración inicial mucho mayor, de 25 mg L⁻¹ de PRO. El proceso Fenton, cuando no está asistido por luz, resulta un proceso lento, debido al paso limitante de la regeneración del Fe³⁺ a Fe²⁺ [112]. Como observamos, la fotocatalisis resultó ser un tratamiento más rápido en la degradación del PRO que el Fenton.

4.2.3.6. INTERMEDIOS DE REACCIÓN

Durante el proceso fotocatalítico, el PRO va a sufrir una degradación progresiva aumentando su mineralización con el tiempo. Como es sabido, este proceso es progresivo y transcurre a través de la formación de distintos intermedios de reacción. Para conocer estos posibles compuestos, se realizó una determinación de masas de los intermedios, calculando masas de iones (m/z , relación masa-carga), de muestras recogidas en los experimentos de degradación del PRO (50 mg L^{-1} , $0,4 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$) entre los 180 y 360 min, zona en la que los picos del HPLC de los intermedios tenían más importancia (Tabla 4.1, Exp. nº 10). Se detectaron más de 30 intermedios diferentes.

La figura 4.9 muestra la evolución con el tiempo en la degradación del PRO, haciendo un seguimiento de su concentración, la mineralización y el pH durante el proceso.

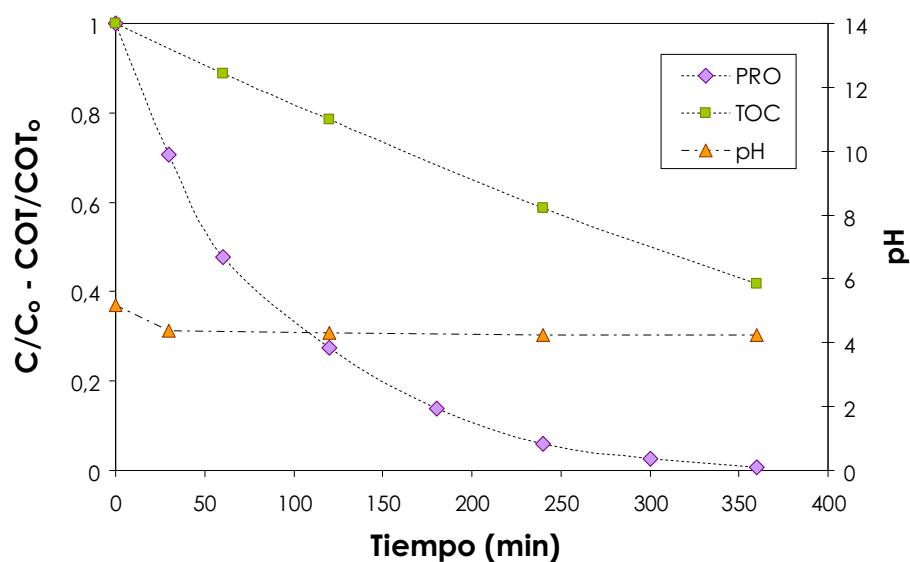
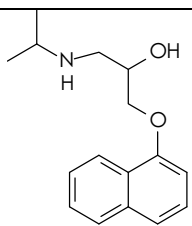
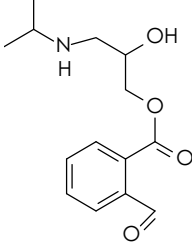
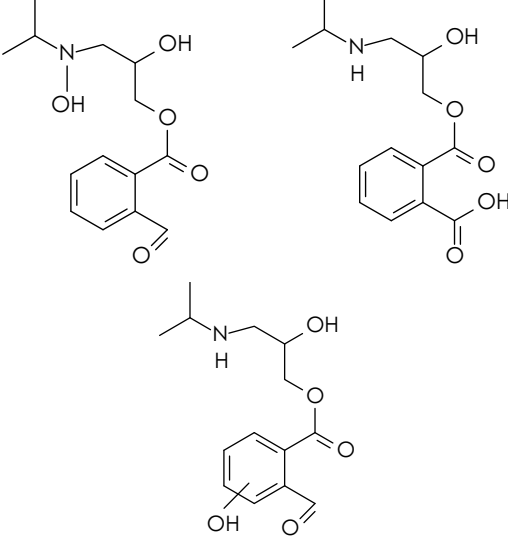
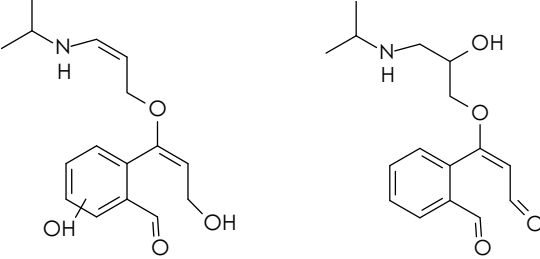
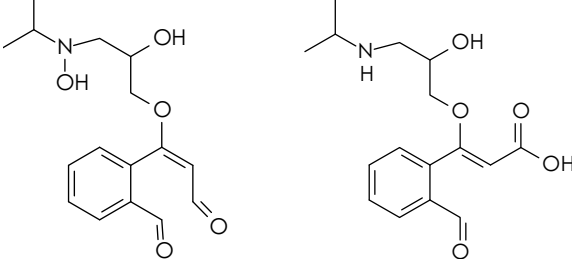
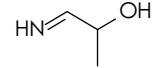
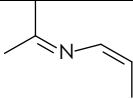
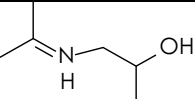
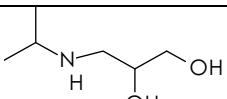
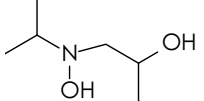


Fig. 4.9- Evolución en la fotocatalisis del PRO (50 mg L^{-1} , $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , Reactor A)

En la tabla 4.4 se muestran algunos de los posibles intermedios detectados en el experimento anterior junto con las estructuras moleculares propuestas.

Tabla 4.4- Intermedios de la fotocatalisis del PRO

Compuesto	m/z (+)	Fórmula molecular	Estructuras propuestas
Propranolol	260	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	
A'	266	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	
B'	282	C ₁₄ H ₁₉ NO ₅	
C'	292	C ₁₆ H ₂₁ NO ₄	
D'	308	C ₁₆ H ₂₁ NO ₅	
E'	74	C ₃ H ₇ NO	

F'	98	C ₆ H ₁₁ N	
G'	116	C ₆ H ₁₃ NO	
H'	134	C ₆ H ₁₅ NO ₂	
J'	150	C ₆ H ₁₅ NO ₃	
Otras masas de iones detectadas, m/z (+): 83, 92, 166, 206, 208, 276, 278, 296, 310, 324, 326, 340, 342, 344, 358, 360, 374, 376, 390, 392, 408, 410			

Según las estructuras propuestas, la oxidación del PRO tiene lugar principalmente por la ruptura de uno de los anillos aromáticos a través de una hidroxilación del mismo. Las estructuras B', D' y H' sugieren también un ataque del radical hidroxilo al grupo amino. Este último camino de reacción, no parece estar favorecido, teniendo en cuenta que el proceso ocurre a un pH alrededor de 5, y el pK_a del PRO es de 9,42, por lo que la reactividad del grupo amino será baja, ya que no se encontrará disociado. Es probable que sea un camino de reacción secundario que tiene lugar cuando el anillo naftaleno se hace menos reactivo. Las estructuras E' a J' proponen intermedios que resultarían de la ruptura y separación de la parte aromática del PRO (Fig. 4.10 y 4.11).

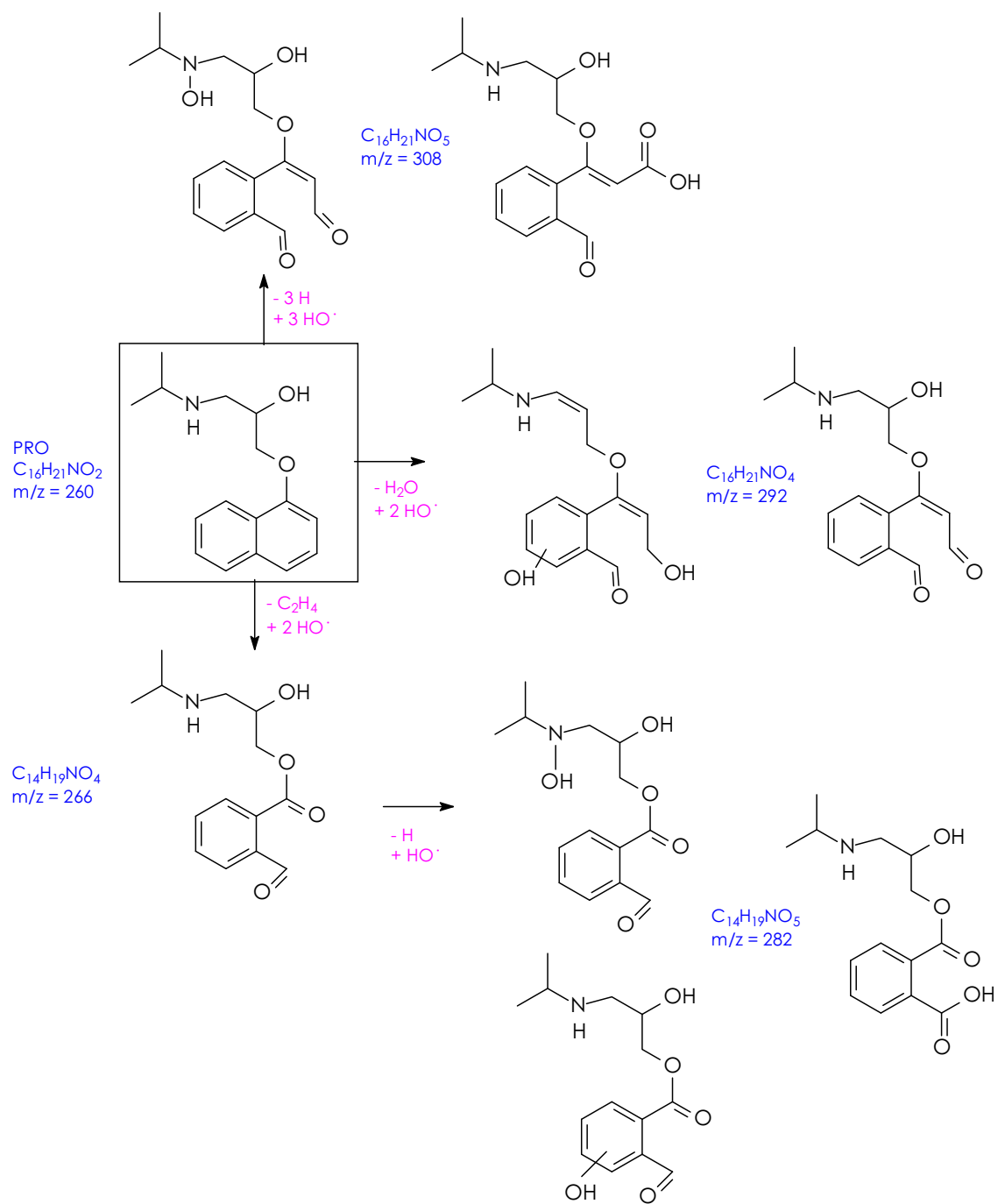


Fig. 4.10 - Posibles caminos de reacción por oxidación en la fotocatalisis del PRO

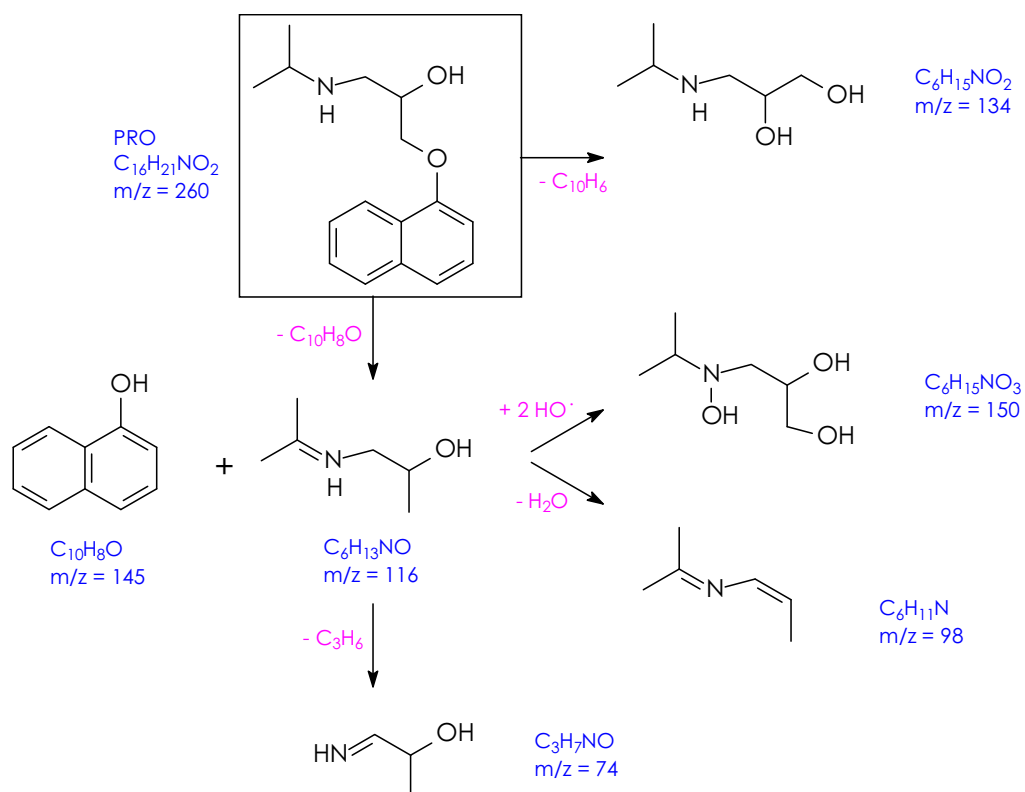


Fig. 4.11 - Posibles caminos de reacción por fragmentación y oxidación en la fotocatalisis del PRO

4.2.3.7. MINERALIZACIÓN, OXIDACIÓN Y AROMATICIDAD

En la figura 4.12 se puede apreciar la evolución en la mineralización durante la fotocatalisis del PRO a distintas concentraciones de catalizador (ver también fig. 4.3). Se observa una creciente mineralización a medida que aumenta la concentración del catalizador. La máxima degradación (62%) se observó con la carga de 0,5 g L⁻¹, tras 360 min, y la mínima (21%), con cierta diferencia del resto, se observó para los 0,05 g L⁻¹. Igual que en la degradación del PRO, no parece haber gran diferencia entre la mineralización a 0,4 (58%) y 0,5 g L⁻¹ (62%) de catalizador (Tabla 4.1, Exp. n° 4-7,9,11).

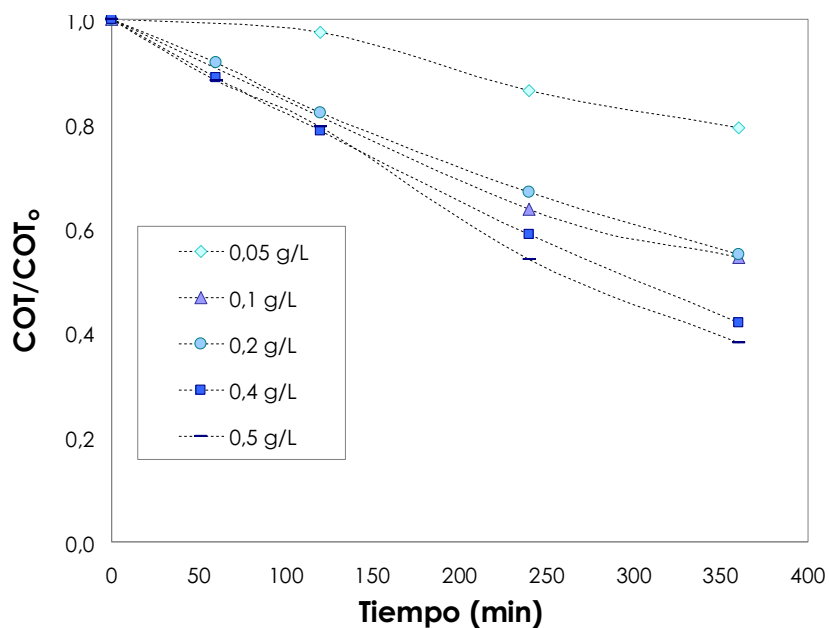


Fig. 4.12- Mineralización en la fotocatalisis del PRO (50 mg L⁻¹) a distintas concentraciones de TiO₂ en suspensión (Reactor A)

Para conocer algo más del proceso de mineralización del PRO, que contiene un átomo de nitrógeno, se analizó la formación de nitritos y nitratos durante todo el proceso de fotocatalisis hasta pasados 360 min. No se observó formación de ninguna de estas moléculas, por lo que se podría suponer que la rotura de la molécula genera NH₃, además del CO₂ y el H₂O.

La figura 4.13 muestra la evolución de la mineralización acompañada de la oxidación (representada por la DQO normalizada y el estado de oxidación medio de la muestra (EOM)) y el SUVA (50 mg L⁻¹ de PRO, 0,4 g L⁻¹ de TiO₂).

Se aprecia un alto grado de mineralización (58%) y oxidación (66%) cuando se llega a los 360 min, punto en el que el PRO ha sido prácticamente degradado en su totalidad, indicando una progresiva oxidación y ruptura de la molécula de PRO hacia compuestos más oxidados e inorgánicos.

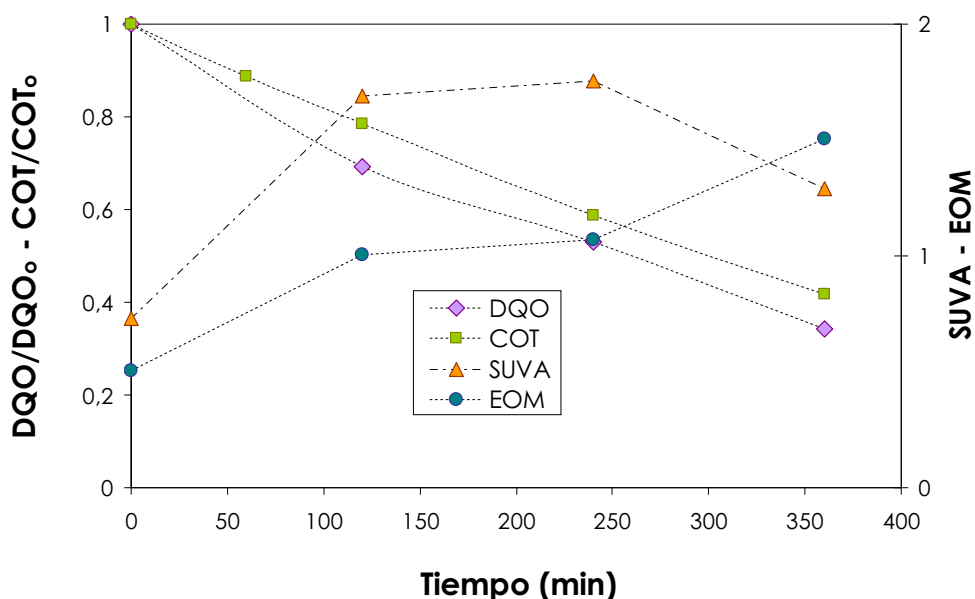


Fig. 4.13- Evolución de la mineralización, oxidación (DQO y estado de oxidación medio) y SUVA (50 mg L⁻¹ PRO, 0,4 g L⁻¹ TiO₂, Reactor A)

El cálculo del EOM se realiza según la ecuación (4.6), donde el COT y la DQO están representados en moles por litro de C y O₂, respectivamente. Este indicador toma valores entre el +4 valor para el CO₂, estado de máxima oxidación del carbono, y el -4 para el CH₄, estado de máxima reducción [291]. El estado de oxidación para el PRO comenzó en un valor de 0,5 y aumentó paulatinamente, y con más intensidad hacia el final del tratamiento, hasta alcanzar un valor de 1,5 tras los 360 min.

$$EOM = 4 \cdot \frac{COT - DQO}{COT} \quad (4.6)$$

El SUVA (ec. 4.7) representa la aromaticidad de la muestra en función del COD. Se calcula midiendo la absorbancia a 254 nm de una muestra que ha sido previamente filtrada a través de 0,45 μm (membrana de polietersulfona) [292, 293]

$$SUVA(L/mg \cdot m) = \frac{UVA(cm^{-1})}{COD(mg/L)} \cdot 100 cm/m \quad (4.7)$$

UVA: absorbancia a 254 nm dividido por la distancia correspondiente al camino óptico de la celda (cm).

Inesperadamente, se observó un aumento en la aromaticidad durante las primeras horas para luego descender tras las seis horas de tratamiento, quedando igualmente por encima del valor inicial. Probablemente el aumento observado se deba a la adición de moléculas a los anillos aromáticos y el posterior descenso a su rotura paulatina.

4.2.3.8. BIODEGRADABILIDAD Y TOXICIDAD

Se evaluó también la evolución de la biodegradabilidad y la toxicidad de las disoluciones de PRO tratadas fotocatalíticamente, y así conocer su disposición para ser vertidas en medios acuáticos tras el tratamiento (Tabla 4.1, Exp. nº 8,9).

La biodegradabilidad se midió como DBO_5/DOC . La solución sin tratar mostró un valor cercano a cero para este parámetro, indicando la no biodegradabilidad de la disolución de PRO (50 mg L^{-1} en Milli-Q). A lo largo del proceso fotocatalítico, dada la continua oxidación del compuesto, el indicador de biodegradabilidad aumentó hasta un valor de 0,7, tras 360 min de irradiación. Este valor está claramente por encima del valor de referencia de 0,4, a partir del cual se considera que la disolución es fácilmente biodegradable [291].

Ha de recalcar que el aumento en la biodegradabilidad no se observó hasta pasados los 250 minutos de tratamiento, y que se necesitaron 360 minutos (tiempo para el que el PRO está prácticamente degradado) para observar la formación de productos con alta biodegradabilidad (Fig. 4.14). Es importante tener este dato temporal en cuenta cuando se desee mejorar la biodegradabilidad de un efluente que contenga PRO.

Para complementar la información sobre la peligrosidad de descargar aguas que contengan PRO, y la eficacia de la fotocatalísis, se realizaron también análisis de toxicidad mediante el Microtox® con la bacteria *Vibrio Fischeri*. Los resultados se expresan en Equitox/ m^3 ($1/EC_{50} \cdot 100$), siendo EC_{50} la concentración efectiva de la muestra de contaminante que causa una inhibición del 50% del metabolismo de la bacteria, medido a través de la luminiscencia.

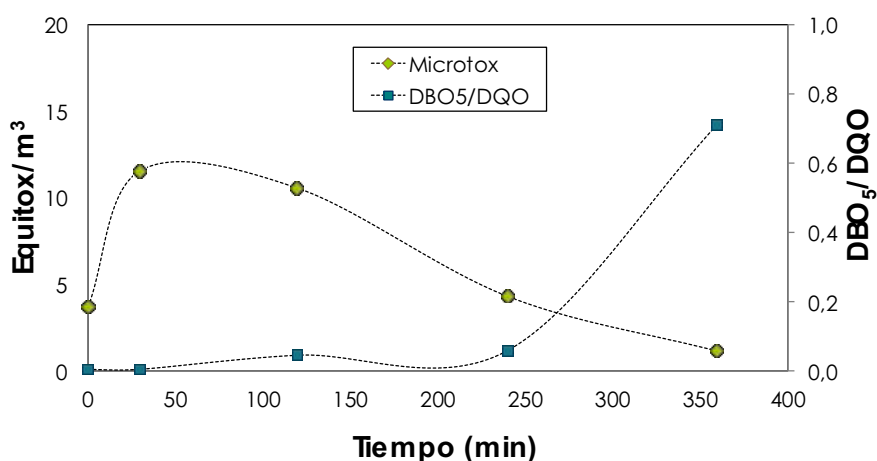


Fig. 4.14- Evolución en la biodegradabilidad y toxicidad (50 mg L^{-1} PRO, $0,4 \text{ g L}^{-1}$ TiO_2 , Reactor A)

Se observó que los intermedios formados inicialmente, tras 30 minutos de irradiación, tenían una toxicidad mayor que la solución inicial de PRO. A partir de este tiempo, la toxicidad va decreciendo gradualmente, hasta llegar a los 360 minutos donde se logra un valor de toxicidad inferior al inicial. Se confirma de nuevo la importancia del tiempo de reacción en fotocatalísis cuando se traten efluentes con el fármaco PRO (Fig. 4.14), dado que posiblemente se forman

intermedios de reacción que tardan en mineralizarse y que pueden ser más tóxicos que el compuesto inicial.

4.2.4. FOTOCATÁLISIS SOLAR DEL PROPRANOLOL

4.2.4.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

Se testó la degradación del PRO por fotocatalisis en planta piloto empleando como fuente activadora la luz solar (Reactor B). Se emplearon tres cargas diferentes de catalizador: 0,1, 0,2 y 0,4 g L⁻¹, para 50 mg L⁻¹ iniciales de PRO (Tabla 4.1, Exp. nº 25-27). El seguimiento de la radiación se realizó con ayuda de un radiómetro (ver ec. 3.4 para el cálculo de la energía acumulada Q_{UV}).

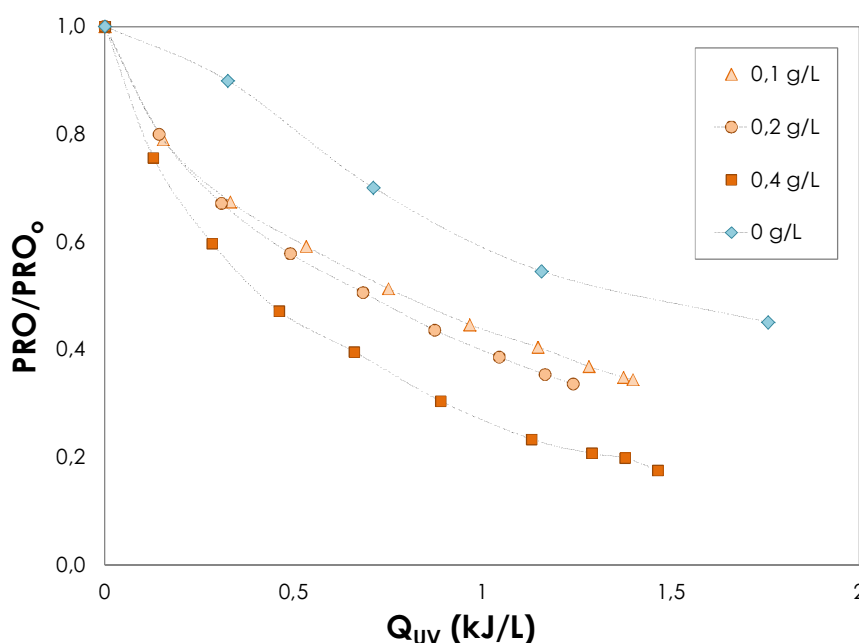


Fig. 4.15- Fotocatálisis y fotólisis SOLAR del PRO (50 mg L⁻¹) a distintas concentraciones de TiO₂ en suspensión (Reactor B)

Se observó un aumento en la degradación del PRO al ir aumentando la concentración de TiO₂ (Fig. 4.15). Las degradaciones obtenidas tras 240 minutos fueron: para 0,1 g L⁻¹ de un 64,8% (Nov-2011, Q_{UV} :1,4 kJ L⁻¹), para 0,2 g L⁻¹ de un 65,4% (Nov-2011, Q_{UV} :1,2 kJ L⁻¹), para 0,4 g L⁻¹ de un 80,5% (Oct-2011, Q_{UV} :1,4 kJ L⁻¹). Haciendo una comparación cualitativa con los datos obtenidos en condiciones similares pero en laboratorio con la lámpara de Xe (Reactor A), las degradaciones fueron, a los 240 minutos, de 81,6, 88,0, 94,1% para las tres concentraciones de TiO₂. Esto supone una ratio de 1,2~1,4 veces mayor degradación en laboratorio.

4.2.4.2. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

Los datos experimentales de fotocátalisis solar, en la degradación del PRO, se ajustaron a una cinética de pseudo-primer orden (ver ec. 4.5).

Este ajuste se realizó en función del tiempo (k_{ap}), pero también de la energía acumulada (k'_{ap}), para así poder comparar mejor los resultados observados con las cinéticas obtenidas en el Reactor A, empleando luz artificial. Para ello, se realizaron actinometrías (o-nitrobenzaldehído (o-NB), 290-400 nm) en ambas instalaciones, con objeto de medir el flujo fotónico medio involucrado en cada caso. Los valores de las constantes aparentes se obtuvieron de la pendiente de la representación del $-\ln(C/C_0)$ frente al tiempo (hasta los 180 min) o la energía acumulada (hasta los 9 kJ acumulados), según el caso. Los resultados se resumen en la tabla 4.5.

Tabla 4.5- Constantes aparentes de primer orden para la fotocátalisis del PRO con luz artificial y solar

Reactor	[TiO ₂] ₀ (g/L)	k _{ap} (min ⁻¹)	r ²	Reactor	[TiO ₂] ₀ (g/L)	k _{ap} (min ⁻¹)	r ²
B	0,1	0,00492	0,9865	A	0,1	0,00901	0,9989
B	0,2	0,00518	0,9909	A	0,2	0,00925	0,9956
B	0,4	0,00785	0,9975	A	0,4	0,01085	0,9983

Reactor	[TiO ₂] ₀ (g/L)	k' _{ap} (kJ ⁻¹)	r ²	Reactor	[TiO ₂] ₀ (g/L)	k' _{ap} (kJ ⁻¹)	r ²
B	0,1	0,1039	0,9865	A	0,1	0,1756	0,9970
B	0,2	0,1121	0,9909	A	0,2	0,1773	0,9956
B	0,4	0,1620	0,9975	A	0,4	0,2079	0,9983

Como se observa, a medida que se incrementó la concentración del catalizador, las cinéticas de degradación fueron aumentando. En general, la instalación de laboratorio dio constantes del orden de 1,3~1,8 mayores que la solar. La comparación de las constantes cinéticas en función del tiempo no resulta directa, ya que en la planta solar dependerán mucho de la radiación del día en concreto. Las diferencias encontradas entre las constantes cinéticas, en función de la energía acumulada, se deben probablemente a las distintas geometrías de ambos reactores, así como a las variaciones en los espectros de la lámpara de Xe y el sol en el rango de absorción del TiO₂.

4.2.4.3. MINERALIZACIÓN Y OXIDACIÓN

Se realizó un seguimiento de la mineralización y la oxidación sufridas durante el proceso fotocatalítico solar (50 mg L^{-1} iniciales de PRO) para las tres cargas de TiO_2 : $0,1$, $0,2$ y $0,4 \text{ g L}^{-1}$ (Tabla 4.1, Exp. n° 27). Como ya se ha indicado antes, el seguimiento de la radiación se realizó con ayuda de un radiómetro (ver ec. 3.4 para el cálculo de la energía acumulada Q_{UV}).

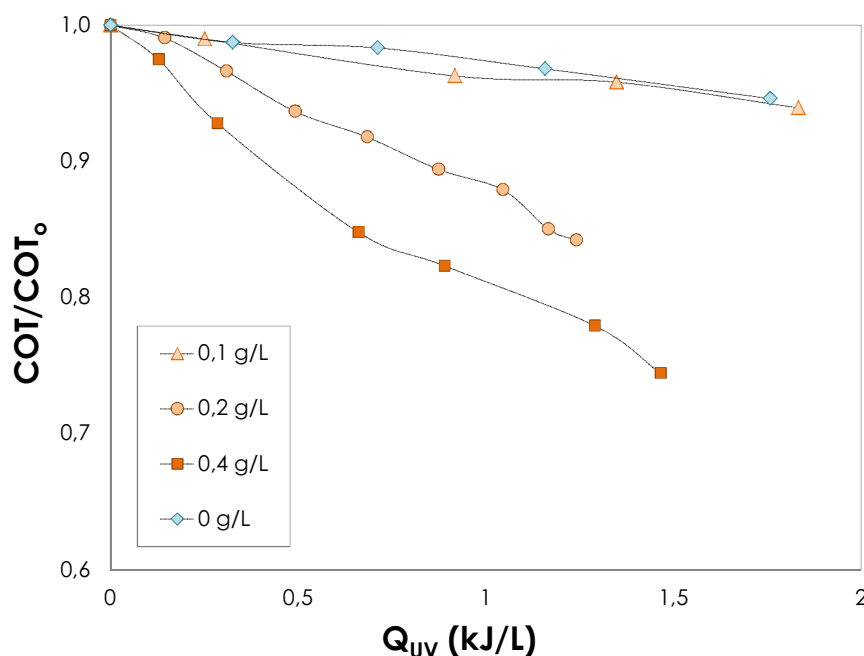


Fig. 4.16- Mineralización en la fotocatalisis SOLAR y fotólisis del PRO (50 mg L^{-1}) a distintas concentraciones de TiO_2 en suspensión (Reactor B)

En la figura 4.16 se puede apreciar la evolución en la mineralización durante la fotocatalisis del PRO a las distintas concentraciones de catalizador (ver también fig. 4.15). Se observa una creciente mineralización a medida que se aumentó la concentración del catalizador. Tras 240 min, las mineralizaciones obtenidas fueron de 11,3, 15,8 y 30,4% para las tres cargas de catalizador, algo inferiores a los observados con luz artificial (ver fig. 4.10).

En cuanto a la oxidación, la DQO sufrió una reducción de un 29,6% para la concentración de catalizador de $0,4 \text{ g L}^{-1}$, tras 270 min de reacción.

4.2.4.4. BIODEGRADABILIDAD

La biodegradabilidad (DBO_5/DQO) en la instalación solar aumentó muy poco tras el tratamiento (50 mg L^{-1} iniciales de PRO y $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2), pasando sólo de un valor cercano a cero a 0,06 tras 270 min (83% de degradación para el PRO) (Tabla 4.1, Exp. n° 28). Esto implica que la solución siguió considerándose no biodegradable tras la fotocatalisis solar. Si se compara con la evolución en la degradación de la instalación de laboratorio (fig. 4.14), se necesitaron 360 min y

tener degradado el PRO prácticamente al 100%. Por tanto, se puede suponer que el tiempo de tratamiento solar no fue suficiente en este caso para mejorar la biodegradabilidad de la solución de PRO.

4.2.5. FOTO-FENTON (PH 3) DEL PROPRANOLOL

4.2.5.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS – FACTORIAL 2^3

En el estudio de la degradación del fármaco propranolol por medio del proceso foto-Fenton a pH ácido (Reactor C), se elaboró un diseño factorial completo de 2^3 , es decir, tres factores con dos niveles de respuesta para cada uno (Tabla 4.1, Exp. n° 29-36). Los factores seleccionados fueron la concentración de fármaco, de peróxido de hidrógeno y de hierro. Con este diseño factorial se persiguió encontrar las mejores condiciones para la degradación del PRO con el menor número de experimentos.

Algunas ventajas del empleo del diseño factorial se pueden resumir en [294]:

- es especialmente útil en las primeras etapas del trabajo experimental, cuando hay muchos factores por investigar
- requiere pocos experimentos elementales por cada factor
- puede indicar tendencias y así determinar una dirección prometedora para futuros experimentos
- cuando se requiere una exploración más completa, se pueden añadir nuevas tandas de experimentación siguiendo una estrategia secuencial
- la interpretación de los resultados generados por estos diseños se puede realizar en gran parte a base de aritmética elemental y gráficas de ordenador.

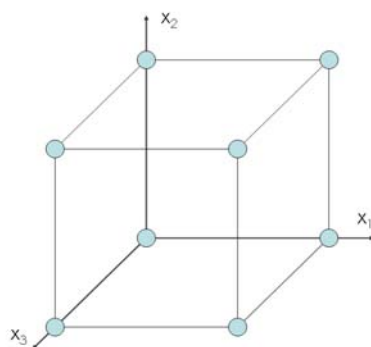


Fig. 4.17- Dominio experimental para los tres factores. Los experimentos están representados en los vértices para el diseño factorial completo 2^3

Para el fármaco, se eligieron las concentraciones de 25 y 100 ppm. A pesar de que la concentración a la que se suele encontrar el PRO en efluentes de ETAR ronda los $\text{ng-}\mu\text{g L}^{-1}$ (ver tabla 1.4), los métodos analíticos de los que se dispuso para el análisis de resultados hizo necesario trabajar con concentraciones superiores. La selección de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno se realizó en base a datos de bibliografía e investigaciones anteriores del grupo. Los niveles elegidos para el Fe^{2+} fueron 1 y 5 mg L^{-1} . Para el peróxido de hidrógeno se utilizó la cantidad estequiométrica correspondiente a 25 ppm de PRO y su mitad, utilizando este valor tanto para experimentos realizados con 25 como con 100 ppm de fármaco. Esto se debe a que uno de los objetivos era encontrar la mínima cantidad necesaria de H_2O_2 para poder degradar el contaminante. Por otro lado, si hay exceso de peróxido de hidrógeno, éste reacciona con los radicales hidroxilos compitiendo así con el contaminante orgánico y reduciendo en consecuencia su efecto (ec. 1.24).

Tabla 4.6- Diseño factorial de 2^3 para el estudio de la degradación del PRO por foto-Fenton, el símbolo “-” corresponde al límite inferior del parámetro mientras que el símbolo “+” corresponde al límite superior

	Matriz de experimentos			Plan de experimentación			Respuesta
	x ₁	x ₂	x ₃	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe ²⁺] (mg/L)	[PRO] (mg/L)	
1	-	-	-	28,08	1	25	y ₁
2	+	-	-	56,16	1	25	y ₂
3	-	+	-	28,08	5	25	y ₃
4	+	+	-	56,16	5	25	y ₄
5	-	-	+	28,08	1	100	y ₅
6	+	-	+	56,16	1	100	y ₆
7	-	+	+	28,08	5	100	y ₇
8	+	+	+	56,16	5	100	y ₈

Para el cálculo de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 para 25 ppm de PRO, se asume que el PRO será totalmente mineralizado por el radical hidroxilo. Se comienza para ello calculando la cantidad necesaria de oxígeno para oxidar completamente el PRO:



Por tanto por cada mol de PRO presente en la reacción será necesario aportar 19,5 moles de oxígeno. Asumiendo que esa cantidad de oxígeno necesaria para la mineralización del PRO será aportada por los radicales HO^\bullet , y que se generarán dos moles de radicales por cada mol de H_2O_2 en el proceso global del foto-Fenton, se necesitarán 56,16 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ por cada 25 mg L^{-1} de PRO.

4.2.5.2. DEGRADACIÓN DEL PRO, ANÁLISIS DE RESULTADOS

Todos los experimentos se realizaron con una duración de 60 min, aunque tras este tiempo, en muchos de los experimentos, ya se observaba una degradación total del fármaco. La desviación estándar observada media fue de un $\pm 3,02$ sobre el porcentaje de degradación del fármaco. Se midieron como respuestas la concentración de PRO y el TOC (que se comentará en un apartado posterior). En la figura 4.18, se muestran curvas ejemplo de la evolución en la degradación del PRO; se corresponden con los casos de degradación más rápida y más lenta para las dos concentraciones de PRO de 25 y 100 ppm.

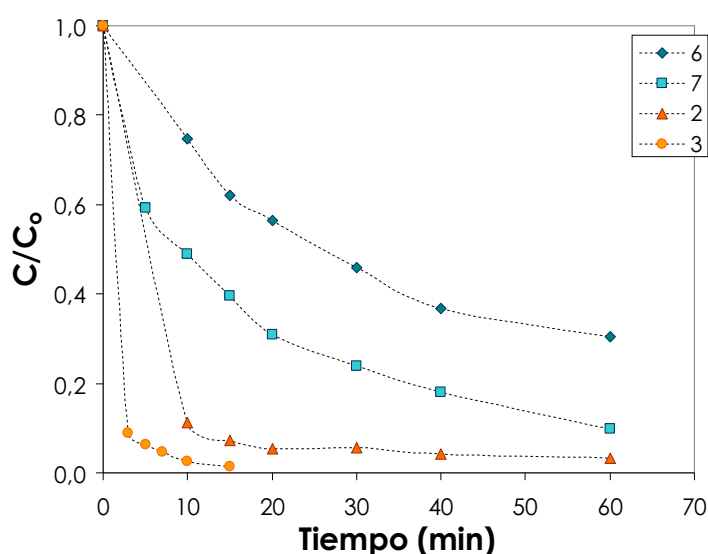


Fig. 4.18- Evolución en la degradación del PRO por foto-Fenton a pH 3. Experimentos del diseño factorial: 6, 7, 2 y 3 (Reactor C)

Como respuesta principal al diseño de experimentos, se seleccionó el porcentaje de degradación del PRO tras 15 min de tratamiento por foto-Fenton a pH 3 (tabla 4.7). Este tiempo fue seleccionado porque a tiempos superiores había experimentos en los que el PRO se había eliminado por completo.

Tabla 4.7- Respuestas en el diseño experimental 2^3 , degradación de PRO tras 15 min

	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[Fe ²⁺] (mg/L)	[PRO] (mg/L)	Respuesta
1	28,08	1	25	92,7
2	56,16	1	25	92,2
3	28,08	5	25	96,3
4	56,16	5	25	98,5
5	28,08	1	100	38,1
6	56,16	1	100	50,3
7	28,08	5	100	57,8
8	56,16	5	100	60,5

Las ocho respuestas (y_i) se pueden combinar para obtener ocho informaciones (tantas como experimentos): el valor medio (b_0), tres efectos principales ($b_{H_2O_2}$, b_{Fe} , b_{PRO}), tres efectos de interacción de dos factores ($b_{H_2O_2 \times Fe}$, $b_{H_2O_2 \times PRO}$, $b_{Fe \times PRO}$) y un efecto de interacción de tres factores ($b_{H_2O_2 \times Fe \times PRO}$). La tabla 4.8 muestra estas ocho combinaciones. El orden en el que se suman y restan las respuestas viene dado por la *matriz de los efectos* de la tabla 4.9. Esta matriz codificada tiene tantas filas como experimentos, y tantas columnas como efectos se estimarán. Cada efecto se calcula sumando o restando las respuestas de acuerdo con el orden de signos de su columna.

Tabla 4.8- Cálculo de los efectos

Efecto			Valor
promedio	b_0	$(+ y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8) / 8$	73,30
H ₂ O ₂	$b_{H_2O_2}$	$(- y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) / 4$	4,16
Fe	b_{Fe}	$(- y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8) / 4$	9,97
PRO	b_{PRO}	$(- y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8) / 4$	-43,28
H ₂ O ₂ ×Fe	$b_{H_2O_2 \times Fe}$	$(+ y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8) / 4$	-1,68
H ₂ O ₂ ×PRO	$b_{H_2O_2 \times PRO}$	$(+ y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) / 4$	13,26
Fe×PRO	$b_{Fe \times PRO}$	$(+ y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8) / 4$	5,03
H ₂ O ₂ ×Fe×PRO	$b_{H_2O_2 \times Fe \times PRO}$	$(- y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8) / 4$	-3,06

Tabla 4.9- Matriz de los efectos. Se construye a partir de la matriz de experimentos, añadiendo columnas para los otros efectos. Para estimar b_0 se añade una columna de +. Para los efectos de interacción de dos factores, se añaden columnas que son el producto de los factores correspondientes (elemento a elemento). La columna del efecto de interacción de los tres factores es el producto de las 3 columnas de los factores

	promedio	H ₂ O ₂	Fe	PRO	H ₂ O ₂ ×Fe	H ₂ O ₂ ×PRO	Fe×PRO	H ₂ O ₂ ×Fe×PRO
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+

4.2.5.2.1. Interpretación de los resultados

La interpretación de resultados se puede hacer de forma más visual mediante la distribución del cubo:

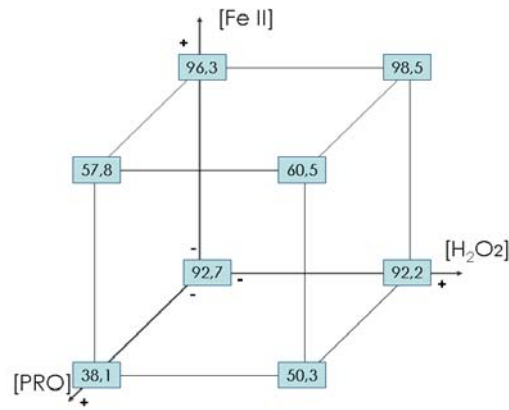


Fig. 4.19- Porcentajes de degradación obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo 2³

4.2.5.2.1.1. Valor medio

El valor $b_0 = 73,30$ indica alrededor de qué valor han variado las respuestas.

4.2.5.2.1.2. Efectos principales

Los efectos $b_{H_2O_2}$, b_{Fe} y b_{PRO} miden cómo afecta cada factor a la respuesta. El factor que influye más de los tres, y de forma muy destacada, es la concentración de PRO, con un valor de $b_{PRO} = -43,28$, el valor negativo simplemente indica que el rendimiento de degradación baja al pasar de 25 a 100 ppm. El siguiente factor que más influye es la concentración de hierro y por último la de H_2O_2 .

4.2.5.2.1.3. Efectos de interacción de dos factores

Los efectos $b_{H_2O_2 \times Fe}$, $b_{H_2O_2 \times PRO}$ y $b_{Fe \times PRO}$ miden la influencia que tiene la combinación de cada dos factores en la respuesta. La interacción más fuerte se observa entre $H_2O_2 \times PRO$, seguida de $Fe \times PRO$ y por último $H_2O_2 \times Fe$. Los efectos más pronunciados de interacción están asociados a la concentración de PRO, aún así, este factor por sí sólo tiene mucho más peso.

Se dice que dos factores interaccionan cuando el efecto que tiene uno de ellos sobre la respuesta depende del nivel en el que se encuentra el otro factor. En otras palabras, dos factores interaccionan cuando tienen una influencia conjunta sobre la respuesta. Las interacciones resultan más difíciles de interpretar que los efectos principales, pero se pueden entender mejor gráficamente. Cada punto es el promedio de las observaciones en cada condición experimental. La figura 4.20 representa la gráfica de interacción para el juego de datos de la figura 4.19. Cuando las líneas son casi paralelas no existe interacción entre los factores. Por el contrario, cuando las líneas no son paralelas o incluso se cruzan, existe una fuerte interacción entre los factores de interés.

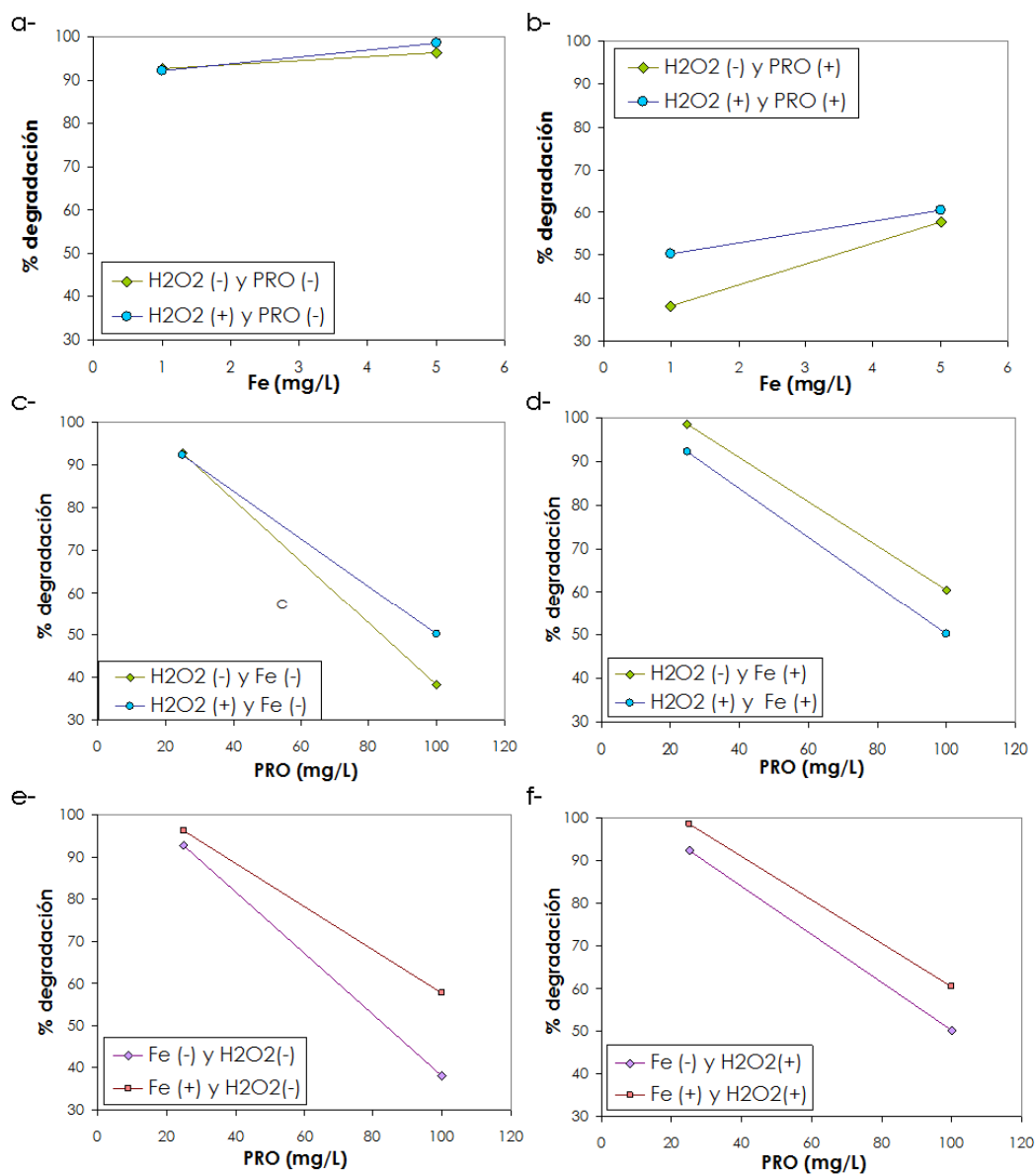


Fig. 4.20- Representación de la interacción por pares de factores; a y b: Interacción $H_2O_2 \times Fe$, c y d: Interacción $H_2O_2 \times PRO$, e y f: Interacción $Fe \times PRO$

Observando las líneas obtenidas en la figura 4.20, se ve como las pendientes son más acusadas cuando aparece la concentración de PRO como uno de los factores a estudiar (c-f), esto demuestra su peso como el factor con más influencia.

Se ven gráficas casi paralelas en los casos (d-) y (f-). Esto significa que no hay interacción entre las concentraciones de H_2O_2 y PRO trabajando a 5 mg L^{-1} de Fe, ni entre las concentraciones de Fe y PRO trabajando al máximo de concentración de H_2O_2 ($56,16 \text{ mg L}^{-1}$).

Por otra parte, la interacción entre las concentraciones de H_2O_2 y PRO, para la mínima carga de Fe (c-), se hace más palpable, pues las líneas se cruzan. Para el caso de la comparación de los factores concentración de Fe y PRO, para la concentración más baja de H_2O_2 (e-), también existe interacción, pues las líneas tienden a cruzarse.

Cuando hay interacción, los dos factores asociados no se deben estudiar por separado. En el caso de la interacción entre las concentraciones de Fe y H₂O₂ (a,b-), las pendientes son menos acusadas, habiendo menos influencia sobre la respuesta (% degradación) al cambiar estos factores de valor, aunque la interacción entre ellos sí resulta destacable, ya que ambas curvas tienden a cruzarse.

4.2.5.2.1.4. Efecto de interacción de tres factores

El valor $b_{H_2O_2 \times Fe \times PRO} = -3,06$ indica en qué grado el efecto de un factor depende del valor combinado de los otros dos factores. En nuestro caso, este efecto es más pequeño comparado con el de los efectos principales y casi todos los de combinación de dos factores (exceptuando el que no incluye la concentración de PRO). Resulta habitual que los efectos de interacción sean cada vez menos importantes cuantos más factores se consideran en la interacción.

En conclusión, los experimentos del diseño factorial 2³ han permitido concluir que:

- El rendimiento del proceso de foto-Fenton a pH 3 se ve claramente afectado al cambiar la concentración del fármaco a eliminar (entre los 25 y 100 ppm).
- Trabajando con los valores inferiores fijos de cada uno de los tres factores por separado, la interacción entre los otros dos factores siempre resulta importante y, por tanto, si se desearan diseñar nuevos experimentos se deberían estudiar los parámetros conjuntamente.
- Trabajando con la mínima concentración de PRO de 25 ppm, la variación en las concentraciones de Fe o H₂O₂ (a-) no afecta significativamente al rendimiento y, por tanto, se podría perfectamente trabajar con las mínimas cantidades estudiadas, ahorrando en reactivos.
- No hay interacción entre las concentraciones de H₂O₂ y PRO trabajando a 5 mg L⁻¹ de Fe, ni entre las concentraciones de Fe y PRO trabajando al máximo de concentración de H₂O₂. Por tanto, son casos en los que se podría avanzar en la investigación sin tener en cuenta las interacciones de factores en el diseño experimental.

4.2.5.3. MINERALIZACIÓN

La mineralización del fármaco se estudió mediante el seguimiento del TOC y los resultados se muestran como porcentaje de mineralización a los 60 min (tabla 4.10) (Tabla 4.1, Exp. nº 29-36).

Tabla 4.10- Respuestas en el diseño experimental 2³, mineralización de PRO tras 60 min

	[H₂O₂] (mg/L)	[Fe²⁺] (mg/L)	[PRO] (mg/L)	Disminución TOC % (60 min)
1	28,08	1	25	14,36
2	56,16	1	25	28,81
3	28,08	5	25	35,11
4	56,16	5	25	60,36
5	28,08	1	100	6,61
6	56,16	1	100	14,04
7	28,08	5	100	16,45
8	56,16	5	100	54,23

Como se puede observar, las mineralizaciones fueron algo superiores trabajando con 25 ppm de PRO, como era de esperar viendo los resultados de la degradación del fármaco. Se notó, con ambas concentraciones de PRO, un aumento sustancial en la mineralización al trabajar a las máximas concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno.

Para analizar los resultados en mayor profundidad, se estudiaron las respuestas mediante el diseño factorial, empleando esta vez como valor final la mineralización a los 60 min. Se calcularon: el valor medio (b_0), los tres efectos principales ($b_{H_2O_2}$, b_{Fe} , b_{PRO}), los tres efectos de interacción de dos factores ($b_{H_2O_2 \times Fe}$, $b_{H_2O_2 \times PRO}$, $b_{Fe \times PRO}$) y el efecto de interacción de tres factores ($b_{H_2O_2 \times Fe \times PRO}$). La tabla 4.11 muestra estas ocho combinaciones (el orden en el que se suman y restan las respuestas viene dado por la *matriz de los efectos* de la tabla 4.9).

Tabla 4.11- Cálculo de los efectos

Efecto		Valor
promedio	b_0	28,75
H ₂ O ₂	$b_{H_2O_2}$	21,23
Fe	b_{Fe}	25,58
PRO	b_{PRO}	-11,83
H ₂ O ₂ ×Fe	$b_{H_2O_2 \times Fe}$	10,29
H ₂ O ₂ ×PRO	$b_{H_2O_2 \times PRO}$	5,51
Fe×PRO	$b_{Fe \times PRO}$	-0,57
H ₂ O ₂ ×Fe×PRO	$b_{H_2O_2 \times Fe \times PRO}$	4,89

4.2.5.3.1.1. Valor medio

El valor $b_0 = 28,75$ indica alrededor de qué valor han variado las respuestas, ésta ha sido por tanto la mineralización media obtenida tras 60 min de tratamiento.

4.2.5.3.1.2. Efectos principales

Los efectos $b_{H_2O_2}$, b_{Fe} y b_{PRO} miden cómo afecta cada factor a la respuesta. En este caso no ha habido un factor que sea muy dominante respecto a los demás. El que ha tenido más influencia ha sido la concentración de hierro, con un $b_{Fe}=25,58$, seguido muy de cerca por el efecto del

H₂O₂ (21,23). En este caso de estudio de la mineralización, la concentración de PRO ha sido el efecto con menor peso (-11,83).

4.2.5.3.1.3. Efectos de interacción de dos factores

Los efectos $b_{H_2O_2 \times Fe}$, $b_{H_2O_2 \times PRO}$ y $b_{Fe \times PRO}$ miden la influencia que tiene la combinación de cada dos factores en la respuesta. La interacción más fuerte se observa entre H₂O₂×Fe, lo cual concuerda con la fuerte subida observada en la mineralización para las máximas concentraciones de H₂O₂ y Fe. La siguiente interacción con más peso fue H₂O₂×PRO y, por último, con un valor muy escaso Fe×PRO. Los valores de las interacciones de dos factores son en todo caso de menor peso que los efectos analizados individualmente.

Como se ha comentado anteriormente, dos factores interaccionan cuando el efecto que tiene uno de ellos sobre la respuesta depende del nivel en el que se encuentra el otro factor. En otras palabras, dos factores interaccionan cuando tienen una influencia conjunta sobre la respuesta. Estas interacciones se pueden interpretar mejor gráficamente (Fig. 4.21). Cuando las líneas son casi paralelas no existe interacción entre los factores. Por el contrario, cuando las líneas no son paralelas, o incluso se cruzan, existe una fuerte interacción entre los factores de interés.

En el caso de la mineralización, se observan en general interacciones sutiles entre todos los pares de factores, no llegando a ser muy acusadas casi en ningún caso (cruce de líneas), ni nulas (pendientes paralelas).

Las pendientes más acusadas se encuentran en las dos primeras gráficas (a,b-), casos que miden la influencia de la interacción H₂O₂×Fe. Quizá la interacción más fuerte de factores se observa entre el H₂O₂ y el Fe, para el máximo de concentración de PRO (b-), donde las curvas tienen una tendencia más clara a cruzarse.

En los casos en los que se ha dejado fija la concentración de Fe o de H₂O₂ en sus valores mínimos (c,e-), las respuestas de mineralización están en rangos de valores similares. Mientras que, al dejar estos factores fijos en sus valores máximos (d,f-), se observa una clara influencia sobre la mineralización al variar el otro factor (Fe o H₂O₂). Esto se puede observar por la separación de las dos líneas.

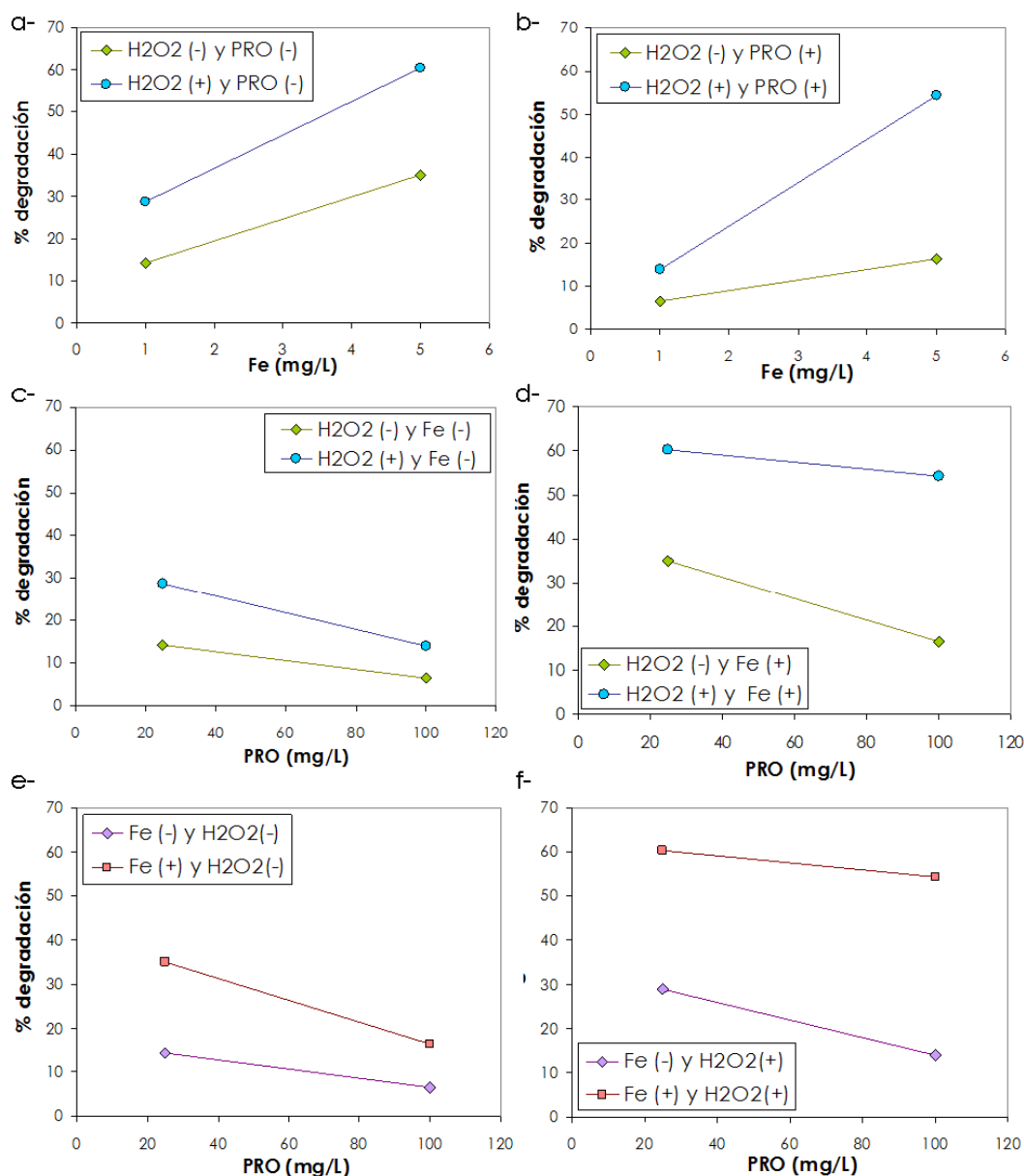


Fig. 4.21- Representación de la interacción por pares de factores en la mineralización; a y b: Interacción $H_2O_2 \times Fe$, c y d: Interacción $H_2O_2 \times PRO$, e y f: Interacción $Fe \times PRO$

4.2.5.3.1.4. Efecto de interacción de tres factores

En este caso, el valor de la interacción de los tres factores ha sido de 4,89, dato que indica en qué grado el efecto de un factor depende del valor combinado de los otros dos factores. Este efecto es bastante más pequeño comparado con el de los efectos principales analizados individualmente. La interacción de los tres factores es algo mayor que cuando se evaluó en función de la degradación del PRO.

4.2.5.4. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN

Para los experimentos de foto-Fenton a pH 3, la degradación del PRO a lo largo del tiempo se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden (Tabla 4.1, Exp. n° 29-36).

Realmente, el principal responsable de la degradación del PRO es el radical hidroxilo, y la cinética sería función de la concentración de estos radicales y del PRO (C). Sin embargo, para simplificar la cinética, teniendo en cuenta la corta vida de los radicales hidroxilo y que su concentración en el medio alcanza un pseudo estacionario, ésta se ajustó a un pseudo-primer orden incluyendo el término de la concentración de los radicales en la constante cinética de primer orden aparente (k_{ap}) (ec. 4.9):

$$r = k_{HO\cdot}[HO\cdot]\cdot C = k_{ap}C \quad (4.9)$$

Para evaluar la constante, se representó la negativa del logaritmo neperiano de la concentración normalizada de PRO frente al tiempo, para los primeros 15 min, de su pendiente se obtuvo la k_{ap} (Fig. 4.22).

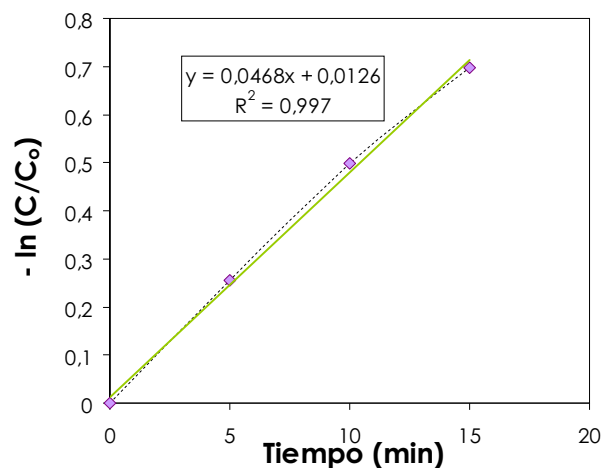


Fig. 4.22- Ejemplo de cálculo de la constante cinética, para 100 mg L⁻¹ de PRO, 1 mg L⁻¹ Fe²⁺ y 56,16 mg L⁻¹ de H₂O₂ (Reactor C)

Se han calculado las constantes cinéticas de primer orden para la degradación del PRO en las diferentes condiciones establecidas para el diseño factorial.

Tabla 4.12- Constantes aparentes de primer orden y su coeficiente de correlación para el foto-Fenton del PRO a distintas condiciones

	[H₂O₂] (mg/L)	[Fe²⁺] (mg/L)	[PRO] (mg/L)	k_{ap} (mg/L)
1	28,08	1	25	0,181
2	56,16	1	25	0,158
3	28,08	5	25	0,182
4	56,16	5	25	0,247
5	28,08	1	100	0,0295
6	56,16	1	100	0,0468
7	28,08	5	100	0,0548
8	56,16	5	100	0,0596

Las mayores velocidades de degradación se obtuvieron para concentraciones de PRO de 25 ppm, con constantes 3,3~6,1 mayores que para 100 ppm. Como ya se había visto, éste era el factor con mayor influencia sobre los resultados. Haciendo una comparación con los experimentos de fotocatalisis, se observan velocidades de degradación muy superiores para el tratamiento del PRO por foto-Fenton.

4.3. DEGRADACIÓN DE GRUPO DE CEs EN AGUAS RESIDUALES

4.3.1. INTRODUCCIÓN

En este apartado se evaluó la capacidad de degradación, mediante POAs, de un conjunto de contaminantes emergentes (CEs) existentes en un agua residual depurada proveniente de una ETAR municipal (Vidy, Lausana, Suiza), basada en el tratamiento biológico con fangos activos. Esta ETAR trata aguas residuales de 180.000 habitantes y varios hospitales en la ciudad de Lausana. Los tratamientos empleados en este estudio para la eliminación de los CEs fueron: UV a 254 nm, UV/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton y ultrasonido.

En una primera aproximación, se realizó el análisis de un conjunto de 37 contaminantes emergentes (fármacos, pesticidas/biocidas e inhibidores de corrosión), y se encontró que 32 de éstos estaban presentes en el efluente a nivel de micro o nanogramos (Tabla 4.13). Ello implicaba la necesidad de aportar algún tratamiento extra para eliminarlos antes de ser liberados a aguas superficiales (lago Lemán).



Fig. 4.23- Vista aérea de la ETAR de Vidy, Lausana (Suiza)

Uno de los principales puntos a tener en cuenta era si los tratamientos serían capaces de eliminar el grupo de contaminantes emergentes a nivel de nanogramos, en una matriz con materia orgánica presente en mucha mayor concentración, y pudiendo mostrar competencia en la oxidación de los CEs.

La presencia de microcontaminantes en el lago Lemán viene siendo un tema de interés y preocupación en este país desde hace tiempo (www.lausanne.ch; www.lemans21.ch). El lago Lemán es una fuente importante para la provisión de aguas potables, ya que abastece a más

de 500.000 personas en el oeste de Suiza y Francia (www.cipel.org). Sin embargo, este lago también es el depositario final de muchas ETARs de ambos países. En estudios previos, se ha podido observar que los tratamientos de la ETAR no resultaban suficientes para eliminar la mayoría de los microcontaminantes analizados. Además, un 40% de las sustancias se han detectado a 3 km de la ETAR, en las aguas tomadas para su potabilización y canalización a la ciudad [272].

En 2006 la Oficina Federal para el Medio Ambiente (FOEN) lanzó la estrategia "*Micropoll*", con la intención de encontrar una forma de paliar la problemática de los microcontaminantes en las aguas residuales municipales [295]. En esta línea, se prevé que, en el 2015, entre en Suiza una nueva legislación para la eliminación de trazas de sustancias orgánicas de las aguas residuales antes de su descarga en el medio ambiente. Para ello se han establecido 5 sustancias indicadoras (carbamazepina, diclofenaco, sulfametoxazol, benzotriazol y mecoprop) que han de sufrir una degradación del al menos el 80% tras todos los tratamientos en las ETARs.

4.3.1.1. SELECCIÓN DE MICROCONTAMINANTES A ESTUDIAR

Como se ha comentado anteriormente, en este estudio, se seleccionaron 37 microcontaminantes para el análisis y seguimiento en la degradación por POAs, aunque no en todos los experimentos se analizaba el conjunto completo. Muchas de estas sustancias eran comúnmente detectadas en aguas residuales suizas. La selección se hizo en función de los estudios realizados previamente por Perazzolo et al., (2010) [296] y Morasch et al., (2010) [272], basándose en diferentes criterios:

- Sustancias más comúnmente vendidas en Suiza y por tanto con altas probabilidades de acabar en las aguas residuales.
- Sustancias relativamente polares, que tienen más probabilidad de acabar en las fases acuosas.
- Sustancias bioactivas encontradas en organismos acuáticos: biocidas, pesticidas, fármacos y derivados de hormonas.
- Sustancias con muy baja degradación por tratamientos convencionales en ETARs (persistentes).
- Sustancias que pueden ser analizadas por UPLC-MS/MS.
- Sustancias ya estudiadas en campañas previas por Margot et al., (2011) [297].

4.3.2. TRATAMIENTO UV- 254 nm

Se estudió la contribución de la luz ultravioleta a 254 nm por sí sola en la degradación de los microcontaminantes en el agua residual, a pH libre y 17 °C (Reactor D, mayo 2011) (Tabla 4.13). Tras 10 minutos de tratamiento de un agua con un total de CEs de 29,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ y un COT de 18,8 mg L^{-1} , se alcanzó una eliminación global de un 44%. Ésta eliminación resulta destacable pero no lo suficientemente alta como para considerar emplear este tratamiento por sí solo (Tabla 4.1, Exp. nº 37).

Cuando hay materia orgánica disuelta (MOD), ésta puede afectar negativamente en la degradación de los CEs, ya que puede participar en mecanismos de atrapamiento de especies reactivas o atenuando la luz por fenómenos de filtración o apantallamiento [135]. Sin embargo, la acción de la MOD también puede resultar positiva y contribuir a la degradación de los CEs cuando entran en juego los fotosensibilizadores, produciéndose una fotólisis indirecta. Así, se podría hablar de la contribución en la degradación de la fotólisis directa e indirecta.

En este caso, tras tratar el agua residual durante 10 minutos, se observó una degradación total (por debajo del límite de cuantificación analítico) de cuatro compuestos: los fármacos diclofenaco, ketoprofeno, ácido mefenámico y el herbicida diuron. Es posible que los compuestos diclofenaco, ketoprofeno y diuron estuviesen sufriendo una fotólisis directa, ya que otras investigaciones han demostrado que resultan fácilmente degradables por este método [115, 116, 136, 277]. Esta degradación directa queda respaldada, además, al tener en cuenta la absorbancia de los compuestos, todos con picos de absorción alrededor de la longitud de emisión de la lámpara a 254 nm. Así, el diclofenaco tiene los picos en ~200 y 280 nm [298], el ketoprofeno en ~200 y 260 nm [299] y el diuron en ~220 y 250 nm [300].

Por otra parte, en estudios de comparación de la degradación de fármacos, el ácido mefenámico mostró una baja degradación [277, 301]. Esto concuerda con el hecho de que los picos de absorción del compuesto se encuentran alejados de la emisión de la lámpara, estando en ~290 y 340 nm [302], por lo que se puede suponer que estuviese interviniendo en este caso en cierta medida la fotólisis indirecta.

Se observó una degradación superior al 70% para el sotalolol, el mecoprop y el terbutryn. Seis compuestos no se degradaron o lo hicieron menos de un 10%, éstos fueron gabapentina, trimetoprima, metformina, pirimidona, azitromicina y claritromicina. Otros estudios previos mostraron muy bajas eficacias en la eliminación por fotólisis directa de la trimetoprima [303], baja degradación para la pirimidona [136] y también la claritromicina [115, 136, 277].

Tabla 4.13- Experimentos de degradación de grupo de CEs en efluente de aguas residuales (Reactor D), LOQ: límite de cuantificación, ^a : mg L⁻¹ de Fe, ^b : mg L⁻¹ de H₂O₂, ST: suntest, nd: no detección (< LOQ), na: no analizado, - : valor no tomado para cálculos (degradación < LOQ)

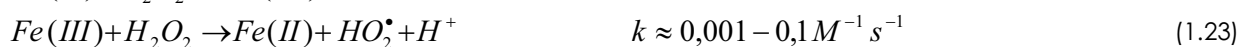
Familia/Función	Sustancia	LOQ (ng L ⁻¹)	AARR (ng L ⁻¹)	Fenton		Foto-Fenton _{UV}	Foto-Fenton _{UV}	Foto-Fenton _{UV}	Foto-Fenton _{UV}	Foto-Fenton _{UV}	Foto-Fenton _{ST}	
				UV ₂₅₄ 10 min %	(5 ^o /50 ^o) 30 min %	(5 ^o /50 ^o) 10 min %	(5 ^o /50 ^o) 30 min %	(5 ^o /50 ^o) 90 min %	(5 ^o /25 ^o) 10 min %	(5 ^o /10 ^o) 10 min %	(5 ^o /50 ^o) 90 min %	
Reguladores grasas	Bezafibrato	8	426	24	37	73	99	99	68	58	40	
	Gemfibrozilo	2	25	18	22	62	98	na	51	17	21	
	Simvastatina	15	nd	nd	nd	nd	nd	na	nd	nd	nd	
Antidiabéticos	Melformina	15	1027	6	43	43	88	na	46	47	75	
Antiepilépticos	Carbamazepina	9	263	23	37	70	99	99	64	50	40	
	Gabapentina	7	1737	10	11	49	97	100	39	29	7	
Analgésicos	Diclofenaco	15	518	99	24	99	99	99	99	99	96	
	Ibuprofeno	15	112	34	0	63	96	na	53	43	0	
	Ketoprofeno	10	123	98	6	98	98	na	98	98	98	
	Ácido mefenámico	15	291	98	86	98	98	na	98	98	98	
	Naproxeno	30	178	62	81	95	95	95	95	95	95	
	Paracetamol	50	nd	nd	nd	nd	nd	na	nd	nd	nd	
	Primidona	5	49	5	12	54	97	97	45	26	14	
Beta-bloqueantes	Atenolol	7	669	20	25	59	100	100	42	37	38	
	Metoprolol	5	179	14	4	64	99	na	53	39	18	
	Sotalol	5	260	86	39	84	99	99	83	78	60	
Antibióticos	Azitromicina	40	295	0	23	39	96	na	26	11	32	
	Ciprofloxacino	15	129	48	60	97	97	na	97	97	97	
	Clarithromicina	3	518	0	10	42	93	100	28	18	15	
	Metronidazol	50	456	24	55	63	97	na	35	59	88	
	Norfloxacina	15	27	36	83	83	83	na	83	83	83	
	Ofloxacino	15	41	65	49	89	89	na	89	89	89	
	Sulfametoxazol	5	578	51	0	97	100	100	97	96	0	
Trimetoprima	5	131	7	20	66	99	99	45	36	43		
Medios de contraste rayos-X	Iopamidol	240	1716	96	28	73	96	96	73	79	13	
	Iopromida	600	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Inhibidores de corrosión	Benzo triazol	19	2781	40	4	67	100	100	52	42	4	
	Metilbenzotriazol	10	1535	37	7	67	100	na	55	43	12	
Biocidas / Pesticidas	Biocida	Triclosán	50	135	29	0	89	44	89	89	33	
	Herbicidas	Atrazina	4	9	87	0	43	87	87	36	38	15
		Diuron	40	57	-	53	-	-	-	-	-	46
		Isoproturon	10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		Mecoprop	5	34	82	34	84	96	96	96	78	44
	Alguicidas	Irgaral	3	nd	nd	nd	nd	nd	na	nd	nd	nd
		Terbutryn	3	19	74	59	95	95	95	95	95	70
Σ CEs (ng L ⁻¹)			14318									
% Degradación global				44	30	73	94	97	67	61	46	
COT (mg L ⁻¹)				18,8			16,0	12,9				
DQO (mg L ⁻¹)				126,9			95,9	87,3				
pH (después tratamiento)				7,42	7,72	7,03	5,99	7,80	6,71	6,60	7,87	8,04
Hierro total (mg L ⁻¹)				1,48								

4.3.3. TRATAMIENTO FENTON (OSCURIDAD)

Se estudió la contribución del Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) a la degradación de los microcontaminantes en el agua residual, a pH libre y 17 °C (Reactor D, mayo 2011) (Tabla 4.13). El tratamiento Fenton se llevó a cabo añadiendo 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ y sin luz (Tabla 4.1, Exp. n° 38). El tratamiento se prolongó durante 30 minutos, alcanzándose una degradación global de un 30%. Sólo uno de los CEs, la norfloxacina, llegó a eliminarse completamente (por debajo del límite de cuantificación, LOQ). Diez de los 30 compuestos detectados en el agua se degradaron menos del 15% o no hubo ninguna eliminación. Como se puede observar, el Fenton no resultó una técnica eficaz por sí sola en la degradación de los CEs. Sólo comparándola con el tratamiento

por UV (254 nm), en el que se alcanzó una degradación del 44% tras 10 minutos, se observa un poder de ataque a los microcontaminantes mucho menor.

El proceso Fenton, cuando no es activado por luz, suele ser un proceso lento.



Como puede observarse en las ecuaciones (1.22,1.23), el hierro se mantiene en un ciclo entre los estados de oxidación +2 y +3. El radical hidroxilo, responsable de la posterior oxidación de otros compuestos, se forma en la reacción (1.22). La razón por la que la técnica de Fenton resulta lenta es que la velocidad de reacción en la que el Fe (III) vuelve al estado de oxidación +2 (ec. 1.23), es muchos órdenes de magnitud menor que la (1.22) y por ello se convierte en un paso limitante en el mecanismo. Además, en nuestro caso, se está trabajando a pH casi neutro, lo cual facilita que el Fe (III) precipite en forma de oxihidróxidos amorfos férricos.

4.3.4. TRATAMIENTO UV/H₂O₂

Se estudió la eficacia del UV/H₂O₂ en la degradación de los microcontaminantes en el agua residual, a pH libre y 22 °C (Reactor D, marzo 2012) (Tabla 4.14). De media, el contenido de hierro total que traía el agua era de 0,6 mg L⁻¹, de los cuales 0,1 mg L⁻¹ estaban disueltos y el resto estaba en suspensión. Para asegurar que el agua que se trató en esta experiencia no contuviera hierro, se filtró la misma a través de un filtro de 0,45 µm (Tabla 4.1, Exp. nº 46).

Tras 5 minutos de tratamiento con 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ y radiación UV a 254 nm, se alcanzó una degradación del 62%. Para evaluar la contribución del H₂O₂, este tratamiento se comparó con el uso de radiación UV por sí sola con la misma agua residual. Tras los 5 minutos de irradiación, la eliminación global fue de un 37%. Por tanto, hay un aumento sustancial en la degradación al añadir al proceso el peróxido de hidrógeno, debido a la formación de los radicales hidroxilo por la acción de la luz (ec. 1.9).



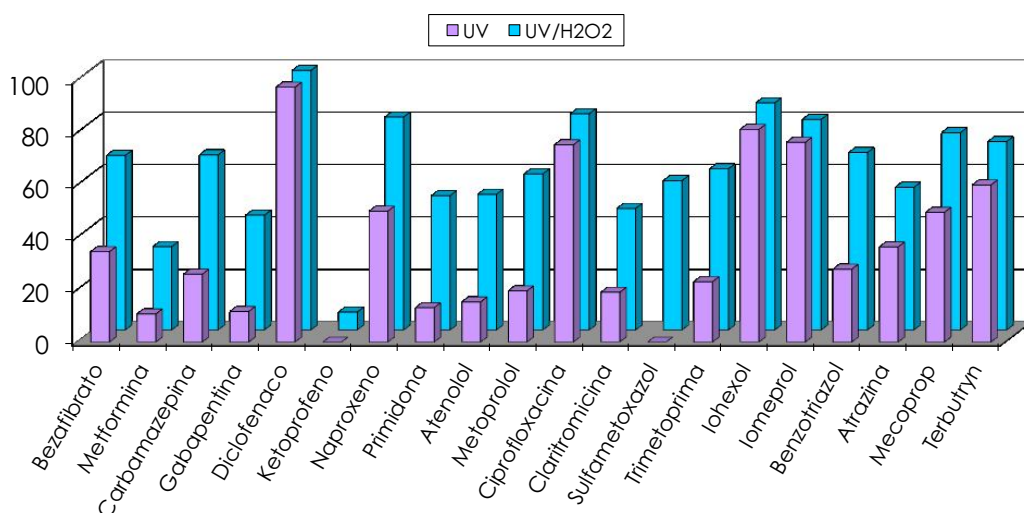


Fig. 4.24- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras 5 min de tratamiento con UV (254 nm) y UV/ H₂O₂ (10 mg L⁻¹) (Vidy, marzo 2012, Reactor D)

Se obtuvo una degradación superior al 80% para los CEs: diclofenaco, naproxeno, ciprofloxacina, iohexol, iomeprol (Fig. 4.24). Todos ellos con una degradación sólo por fotólisis de más del 50%. Se observó una degradación entre el 50 y el 80% por UV/H₂O₂ para los CEs: benzafibrato, carbamazepina, primidona, atenolol, metoprolol, sulfametoxazol, trimetoprima, benzotriazol, atrazina, mecoprop y terbutryn. El resto permaneció por debajo del 50%. En cualquier caso, el nivel de degradación de todos los contaminantes aumentaba al añadir agua oxigenada.

Tabla 4.14- Experimentos de degradación de grupo de CEs en efluente de aguas residuales (Reactor D), LOQ: límite de cuantificación, ^b : mg L⁻¹ de H₂O₂, nd: no detección (< LOQ), - : valor no tomado para cálculos (degradación < LOQ)

Familia/Función	Sustancia	LOQ (ng L ⁻¹)	AARR (ng L ⁻¹)	5 min				
				CEs (ng L ⁻¹)		% eliminación Ces		
				UV	UV+H ₂ O ₂ (10 ^b)	UV	UV+H ₂ O ₂ (10 ^b)	
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	1	84	55	28	35	67
		Gemfibrozilo	1	nd	nd	nd	-	-
	Antidiabéticos	Metformina	15	2366	2111	1612	11	32
	Antipilepticos	Carbamazepina	9	293	217	97	26	67
		Gabapentina	7	1231	1087	691	12	44
	Analgésicos	Diclofenaco	15	565	15	5	97	99
		Ketoprofeno	4	29	124	27	0	7
		Naproxeno	6	338	169	63	50	81
		Primidona	5	76	66	37	13	51
	Beta-bloqueantes	Atenolol	7	189	160	91	15	52
		Metoprolol	5	332	267	134	20	60
	Antibióticos	Ciprofloxacina	15	69	17	12	75	83
		Claritromicina	3	168	136	90	19	46
		Sulfametoxazol	5	263	473	113	0	57
		Trimetoprima	5	26	20	10	23	62
Medios de contraste rayos-X	Iohexol	600	3837	720	508	81	87	
	Iomeprol	280	7153	1694	1400	76	80	
Inhibidores de corrosión	Benzotriazol	19	6590	4754	2120	28	68	
Biocidas/Pesticidas	Herbicidas	Atrazina	4	11	7	5	36	55
		Isoproturon	10	nd	nd	nd	-	-
		Mecoprop	1	353	178	87	50	75
	Alguicidas	Terbutryn	3	25	10	7	60	72
ΣCEs / Media				24000	12281	7135	35	62
	pH		7,25					
	COT (mg L ⁻¹)		4,95					
	Cl (mg L ⁻¹)		19,64					
	CT (mg L ⁻¹)		24,59					

4.3.5. TRATAMIENTO FOTO-FENTON A PH NEUTRO

4.3.5.1. INTRODUCCIÓN

Los estudios de foto-Fenton normalmente se desarrollan en condiciones ácidas (2,5<pH<3-4). Este pH resulta óptimo para disoluciones acuosas sin contenido en materia orgánica. Sin embargo, este estudio se ha realizado dejando el pH libre, en torno al neutro. Ello representa

una ventaja clara, especialmente pensando a gran escala, al no tener que acidificar ni neutralizar posteriormente grandes cantidades de agua residual.

El problema de trabajar a pH en torno al neutro está relacionado con la precipitación del hierro, debido a las propiedades del ión Fe (III). Mientras que las sales ferrosas son bastante solubles en agua, incluso a pH neutro, el ión férrico tenderá a precipitar como oxihidróxidos amorfos de Fe (III) ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O(s)$). El Fe (III) en condiciones ácidas (y sin presencia de H_2O_2) existirá en la forma $Fe(H_2O)_6^{3+}$. A medida que se incrementa el pH, esta especie irá sufriendo una hidrólisis paulatina terminando en la precipitación de estos oxihidróxidos férricos [112, 187].

Sin embargo, cuando hay materia orgánica presente, es posible que ciertas moléculas, que actúan como ligandos polidentados, tengan la capacidad de complejar el Fe (III) manteniéndolo en disolución. En la literatura, se pueden encontrar estudios de degradación de CEs en los que se emplean diferentes ligandos: policarboxilatos como el oxalato [199, 201, 202], citrato o ácido glucónico [203].

Además, estos complejos pueden que reaccionen con la luz vía transferencia de carga de ligando a metal, disociándose para dar Fe (II) y un ligando oxidado (L_{ox}) [194, 304] (ec. 1.35).



Tras esta reacción, el hierro reducido puede entonces reaccionar con el H_2O_2 , y producir radicales hidroxilo, y además el ligando oxidado puede llevar a degradaciones posteriores del contaminante. A esto se le suma que el H_2O_2 , como se ha explicado en secciones anteriores, puede ser fotolizado por la luz UV produciendo más radicales hidroxilo.

4.3.5.2. DEGRADACIÓN DE CES CON EL TIEMPO

Se estudió la evolución con el tiempo de la degradación de los microcontaminantes presentes en el agua residual empleando el método foto-Fenton. Para ello se realizaron dos tandas de experimentos. En una primera aproximación se añadieron 5 mg L^{-1} de Fe (II) y 50 mg L^{-1} de H_2O_2 a pH libre (Reactor D, mayo 2011, contenido de hierro en agua de $1,48 \text{ mg L}^{-1}$), y se midió la degradación del conjunto de contaminantes tras 10, 30 y 90 minutos (Tabla 4.13) (Tabla 4.1, Exp. n° 39-41).

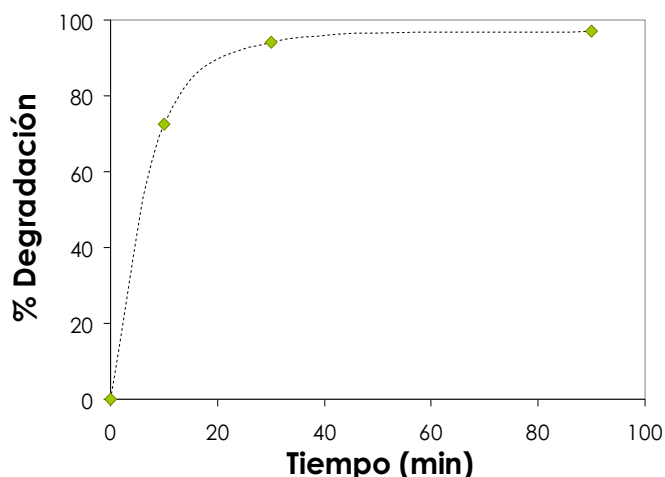


Fig. 4.25- Porcentaje de degradación global del conjunto CEs en efluente de ETAR, por foto-Fenton con 5 mg L⁻¹ de Fe (II) y 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ (Vidy, mayo 2011, Reactor D)

Se observaron degradaciones bastante altas. A los 10 minutos de tratamiento la degradación global ya se encontraba en un 73%, a los 30 minutos ya era muy alta (94%), siendo la degradación casi completa a los 90 minutos (97%) (Fig. 4.25). Por ello, se planteó una tanda de experimentos posterior, donde se mantuvo la cantidad de hierro en 5 mg L⁻¹ y se disminuyó la cantidad de peróxido de hidrógeno a 10 mg L⁻¹, ya que interesaba aproximarse a las menores cantidades de reactivos iniciales posibles (Reactor D, enero 2012, contenido de hierro en agua de 0,6 mg L⁻¹) (Tabla 4.1, Exp. n° 47-51). Se siguió esta vez la degradación del conjunto de CEs más exhaustivamente a lo largo de un tiempo más corto (40 min), además de la evolución del pH (Tabla 4.15).

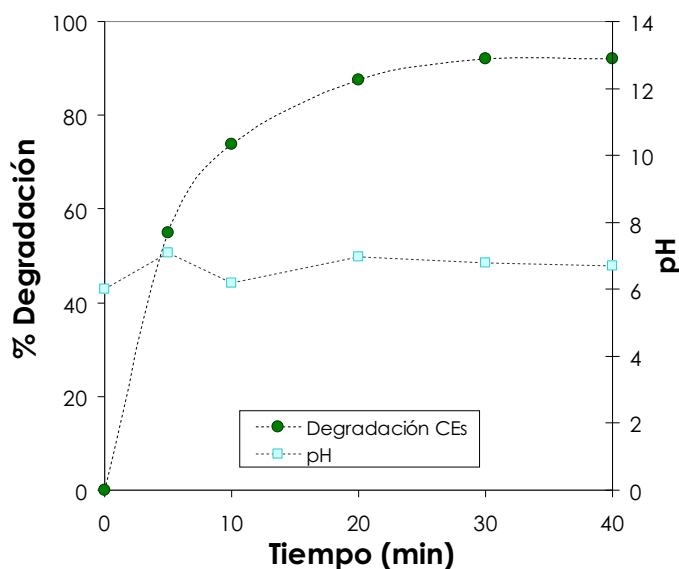


Fig. 4.26- Porcentaje de degradación global del conjunto CEs en efluente de ETAR, por foto-Fenton con 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ y 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ (Vidy, enero 2012, Reactor D)

Con este estudio más exhaustivo a lo largo del tiempo, se pudo ver que la degradación global comenzó aumentando rápidamente y, al llegar alrededor del 80%, dio un cambio para volverse asintótica (Fig. 4.26). El 80% de degradación se alcanzó alrededor de los 15 minutos de tratamiento. El pH se mantuvo en todo momento en un valor neutro entre 6 y 8.

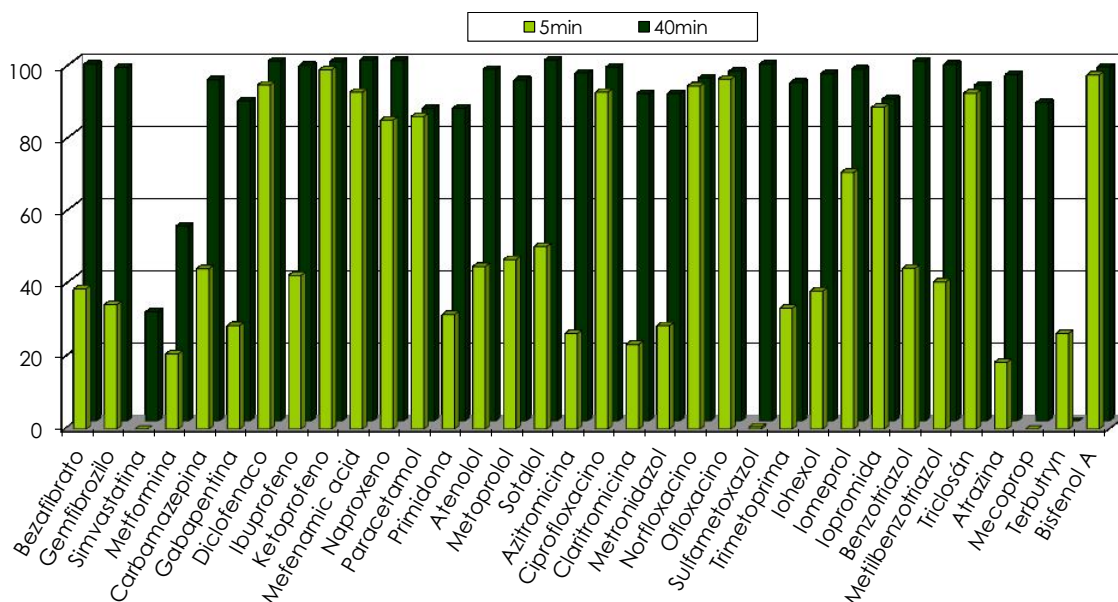


Fig. 4.27- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras 5 y 40 min de tratamiento por foto-Fenton con 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} y 10 mg L^{-1} de H_2O_2 (Vidy, enero 2012, Reactor D)

De este estudio, se dedujo que, para posteriores experimentaciones en las que se estudiase la influencia de distintos parámetros metódicamente, interesaría trabajar en la zona inicial para poder comparar mejor los resultados, ya que en la zona asintótica los cambios resultaban poco relevantes.

Tabla 4.15- Experimentos de degradación de grupo de CE's en efluente de aguas residuales (Reactor D), LOQ: límite de cuantificación, ^a : mg L⁻¹ de Fe, ^b : mg L⁻¹ de H₂O₂, nd: no detección (< LOQ), - : valor no tomado para cálculos (degradación < LOQ)

		Foto-Fenton _{UV} (5 ² /10 ²)													
Familia/Función	Sustancia	LOQ (ng L ⁻¹)	AARR (ng L ⁻¹)	CEs (ng L ⁻¹)					% Degradación CEs						
				5min	10min	20min	30min	40min	5min	10min	20min	30min	40min		
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	1	528	323	174	28	17	7	39	67	95	97	99	
		Gemfibrozilo	1	219	143	89	32	14	5	34	59	85	94	98	
		Simvastatina	15	32	37	36	5	5	22	-	-	86	86	30	
		Antidiabéticos	Metformina	15	47834	37892	38224	24061	17795	22014	21	20	50	63	54
		Antiepilépticos	Carbamazepina	9	205	114	67	26	14	11	44	68	87	93	94
			Gabapentina	7	1753	1251	967	541	344	200	29	45	69	80	89
		Analgésicos	Diclofenaco	15	1223	58	5	5	5	5	95	100	100	100	100
			Ibuprofeno	7	8401	4831	2833	966	366	134	42	66	89	96	98
			Ketoprofeno	4	205	1	1	1	1	1	99	99	99	99	99
			Mefenamic acid	1	829	56	1	0	0	0	93	100	100	100	100
			Naproxeno	6	925	134	36	2	2	2	86	96	100	100	100
			Paracetamol	90	200	27	27	27	27	27	86	86	86	86	86
			Primidona	5	65	44	29	19	9	9	32	56	71	86	87
		Beta-bloqueantes	Atenolol	7	855	470	311	139	63	23	45	64	84	93	97
			Metoprolol	5	170	90	51	22	12	10	47	70	87	93	94
			Sotalol	5	1787	885	327	52	10	2	51	82	97	99	100
		Antibióticos	Azitromicina	40	330	243	184	105	53	12	26	44	68	84	96
			Ciprofloxacino	15	221	15	5	5	5	5	93	98	98	98	98
			Claritromicina	3	724	554	378	203	118	68	23	48	72	84	91
			Metronidazol	2	455	325	239	127	75	43	29	48	72	83	91
			Norfloxacino	15	89	5	5	5	5	5	95	95	95	95	95
			Ofloxacino	15	141	5	5	5	5	5	97	97	97	97	97
			Sulfametoxazol	5	125	124	18	2	11	2	1	86	99	91	99
			Trimetoprima	5	152	101	63	28	14	10	33	58	82	91	94
		Medios de contraste rayos-X	Iohexol	600	4640	2868	180	180	180	180	38	96	96	96	96
			Iomeprol	280	3224	936	201	84	84	84	71	94	97	97	97
			Iopamidol	240	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			Iopromida	600	1653	180	180	180	180	180	89	89	89	89	89
			Ácido Diatrizoico	40	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Inhibidores de corrosión	Benzotriazol	19	4655	2583	1569	391	90	19	45	66	92	98	100
		Metilbenzotriazol	10	16065	9528	5396	1777	575	205	41	66	89	96	99	
	Biocidas/Pesticidas	Biocida	Triclosán	50	213	15	15	15	15	15	93	93	93	93	
		Herbicidas	Atrazina	4	29	24	14	5	1	1	18	50	82	96	96
			Diuron	40	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			Isoproturon	10	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			Mecoprop	1	4	4	0	0	0	0	88	88	88	88	
		Alguicidas	Irgarol	3	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			Terbutryn	3	6	4	3	3	3	3	26	41	-	-	
	Sustancias tipo	Disruptor endocrino	Bisfenol A	55	830	17	17	17	17	17	98	98	98	98	
		Esteroides/derivados	a-Estradiol	200	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			b-Estradiol	200	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			Estrona	31	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			Etinilestradiol	291	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			Estriol	22	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		ΣCEs / Media		98785	63889	51647	29055	20114	23321	55	74	88	92	92	
		pH		6,74	x	3,94	4,14	4,26	4,28						
		COT (mg L ⁻¹)		21,01	x	13,41	13,65	11,66	12,41						
		Cl (mg L ⁻¹)		15,25	x	6,63	7,22	5,83	5,68						
		CT (mg L ⁻¹)		5,76	x	6,78	6,43	5,83	6,74						

4.3.5.3. INFLUENCIA DE LOS PRINCIPALES FACTORES DEL FOTO-FENTON

4.3.5.3.1. Concentración inicial de H₂O₂

Se estudió la influencia de la concentración de H₂O₂ en la degradación de los microcontaminantes en el agua residual empleando foto-Fenton. Para ello se realizaron dos tandas de experimentos. En una primera aproximación se añadieron 5 mg L⁻¹ de Fe (II) con 10, 25 y 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ (Reactor D, mayo 2011, contenido de hierro en agua de 1,48 mg L⁻¹), a pH libre y durante 10 minutos (Tabla 4.13) (Tabla 4.1, Exp. n° 39,42,43).

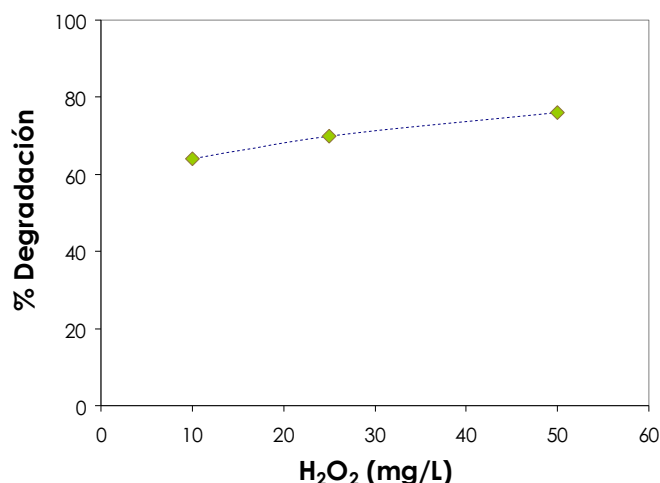


Fig. 4.28- Porcentaje de degradación global de CE en efluente de ETAR, por foto-Fenton (5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ y 10, 25 y 50 mg L⁻¹ de H₂O₂, 10 min) (Vidy, mayo 2011, Reactor D)

Se observó una creciente degradación en forma casi lineal al aumentar la concentración de H₂O₂ (Fig. 4.28). Los porcentajes de degradación tras los 10 minutos de tratamiento fueron 61, 67 y 73%, respectivamente. En todos los casos se observó que quedaba en disolución H₂O₂ sin consumir.

Para la menor concentración de H₂O₂ (10 mg L⁻¹), se alcanzó una degradación por encima del 80% para 11 compuestos, de los cuales 10 llegaron a una degradación total (por debajo del LOQ) (Fig. 4.29). 6 sustancias alcanzaron una degradación entre el 50 y el 80% y el resto inferior al 50%, siendo la menor degradación alcanzada de un 11% para la azitromicina. Hay que aclarar que, en la Fig. 4.29, sólo aparecen 30 de los 35 compuestos seguidos porque 5 de ellos ya no fueron detectados en el análisis inicial del agua residual.

Para la máxima concentración de H₂O₂ (50 mg L⁻¹), de los 35 compuestos analizados 13 alcanzaron una degradación por encima del 80% tras el tratamiento, de los cuales también 10 sustancias llegaron a una degradación total (por debajo del LOQ) coincidiendo con la concentración menor de H₂O₂ (Fig. 4.29). 12 sustancias esta vez alcanzaron una degradación entre el 50 y el 80% y el resto permaneció por debajo del 50%, siendo la menor degradación alcanzada de nuevo para la azitromicina un 39%.

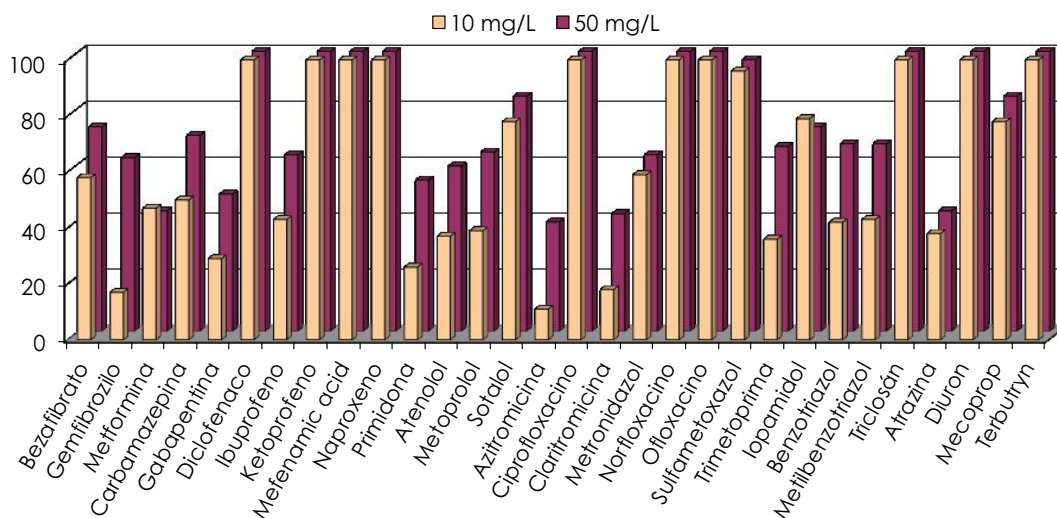


Fig. 4.29- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras 10 min de tratamiento por foto-Fenton ($5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+} + 10 \text{ y } 50 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$) (Vidy, mayo 2011, Reactor D)

Se realizó otra tanda de experimentos posterior, donde no se añadió hierro, trabajando con el que ya contenía el efluente de agua residual de la ETAR, y se testaron tres concentraciones de H_2O_2 : 10, 20 y 30 mg L^{-1} durante 5 min (Reactor D, marzo 2012, contenido de hierro en agua de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$) (Tabla 4.16) (Tabla 4.1, Exp. n° 52-54).

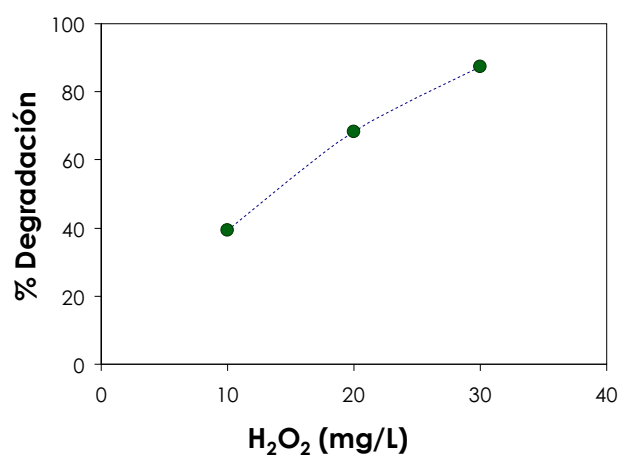


Fig. 4.30- Porcentaje de degradación global de CE en efluente de ETAR, por foto-Fenton (sin hierro añadido y 10, 20 y 30 mg L^{-1} de H_2O_2 , 5 min) (Vidy, marzo 2012, Reactor D)

Se observa un aumento de la degradación al incrementar la concentración de peróxido de hidrógeno, siendo las degradaciones de 39, 68 y 87%. También parece que el hierro que lleva el agua efluente de la ETAR es suficiente para desencadenar el proceso de foto-Fenton.

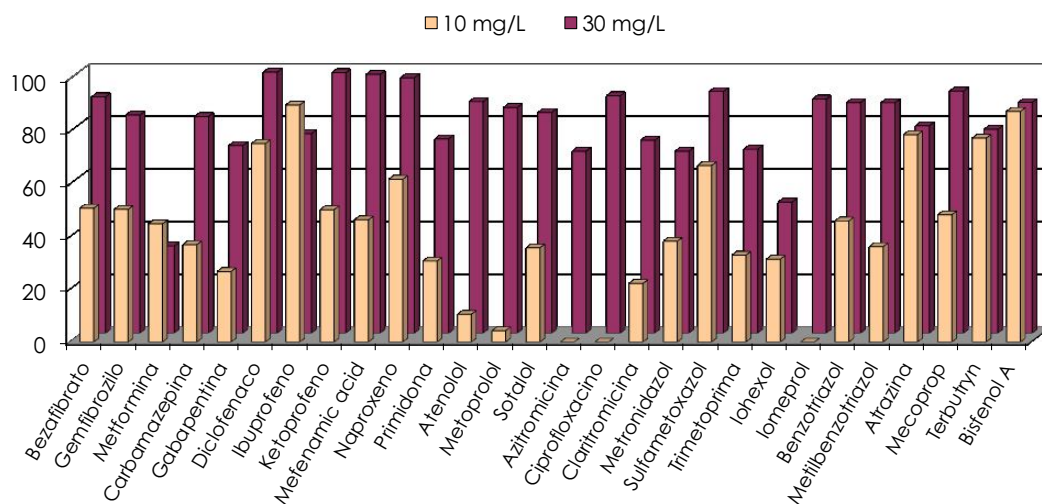


Fig. 4.31- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras 5 min de tratamiento por foto-Fenton (10 y 30 mg L⁻¹ de H₂O₂ y sin Fe²⁺ añadido) (Vidy, marzo 2012, Reactor D)

En esta tanda de experimentos, a pesar de haber tratado durante la mitad de tiempo (5 min) y con menos cantidad de hierro, se obtuvo una degradación superior al 80% para los 30 mg L⁻¹ de H₂O₂. Este valor no se alcanzó en la tanda anterior ni con una cantidad de H₂O₂ mayor. Llegados a este punto, cabe recalcar que el agua residual empleada en esta tanda de experimentos contenía un COT inicial de 6,2 mg L⁻¹, mientras que el COT del agua de la tanda anterior era tres veces superior, con un valor de 18,8. Por tanto, la MOD presente pudo estar compitiendo en la oxidación de los microcontaminantes, además de poder interferir en el alcance y distribución de la luz en el reactor.

Asimismo, se ha de tener en cuenta que los CE's también son degradados a través del proceso UV/H₂O₂, ya que se empleó una radiación de 254 nm que permitió la fotólisis del H₂O₂ para dar radicales hidroxilo.

Tabla 4.16- Experimentos de degradación de grupo de CE's en efluente de aguas residuales (Reactor D), LOQ: límite de cuantificación, ^a : mg L⁻¹ de Fe, ^b : mg L⁻¹ de H₂O₂, nd: no detección (< LOQ), - : valor no tomado para cálculos (degradación < LOQ)

(Página siguiente)

		Foto-Fenton _{UV} (0 ^o /variable ^b) 5 min								
Familia/Función	Sustancia	LOQ (ng L ⁻¹)	AARR (ng L ⁻¹)	CEs (ng L ⁻¹)			% Degradación CEs			
				10 (mg L ⁻¹)	20 (mg L ⁻¹)	30 (mg L ⁻¹)	10 (mg L ⁻¹)	20 (mg L ⁻¹)	30 (mg L ⁻¹)	
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	1	150	74	25	15	51	83	90
		Gemfibrozilo	1	39	19	12	7	50	68	83
		Simvastatina	15	nd	nd	nd	nd	-	-	-
	Antidiabéticos	Metformina	15	4309	2374	2709	2881	45	37	33
	Antiepilépticos	Carbamazepina	9	60	38	14	11	37	77	82
		Gabapentina	7	809	592	432	232	27	47	71
	Analgésicos	Diclofenaco	15	547	134	15	nd	75	97	99
		Ibuprofeno	7	70	7	34	17	90	51	76
		Ketoprofeno	4	118	59	4	nd	50	97	99
		Ácido mefenámico	1	220	118	4	4	46	98	98
		Naproxeno	6	204	78	6	6	62	97	97
		Paracetamol	90	nd	nd	nd	nd	-	-	-
		Primidona	5	22	15	11	6	31	51	74
	Beta-bloqueantes	Atenolol	7	155	139	21	19	11	86	88
		Metoprolol	5	77	74	14	11	4	81	86
		Sotalol	5	816	524	232	132	36	72	84
	Antibióticos	Azitromicina	40	211	222	106	65	0	50	69
		Ciprofloxacino	15	46	80	nd	nd	0	90	90
		Clarithromicina	3	302	235	126	81	22	58	73
		Metronidazol	2	36	22	22	11	38	38	69
		Norfloxacino	15	nd	nd	nd	nd	-	-	-
		Ofloxacino	15	nd	28	nd	nd	-	-	-
		Sulfametoxazol	5	347	114	46	28	67	87	92
Trimetoprima	5	34	23	14	10	33	58	70		
Medios de contraste rayos-X	Iohexol	600	2544	1744	1373	1278	31	46	50	
	Iomeprol	280	760	990	nd	nd	0	89	89	
	Iopamidol	240	nd	nd	nd	nd	-	-	-	
	Iopromida	600	nd	nd	nd	nd	-	-	-	
	Ácido Ditrizoico	40	nd	nd	nd	nd	-	-	-	
Inhibidores de corrosión	Benzotriazol	19	1717	927	540	212	46	69	88	
	Metilbenzotriazol	10	6910	4404	2112	860	36	69	88	
Biocidas/Pesticidas	Biocida	Triclosán	50	nd	nd	52	67	-	-	-
	Herbicidas	Atrazina	4	6	nd	nd	nd	79	79	79
		Diuron	40	nd	nd	nd	nd	-	-	-
		Isoproturon	10	nd	nd	nd	nd	-	-	-
		Mecoprop	1	112	58	10	9	48	91	92
Alguicidas	Irgarol	3	nd	nd	nd	nd	-	-	-	
	Terbutryn	3	4	nd	nd	nd	77	77	77	
Sustancias tipo	Disruptor endocrino	Bisfenol A	55	134	nd	91	nd	88	32	88
	Esteroides/derivados	α-Estradiol	200	nd	nd	nd	nd	-	-	-
		β-Estradiol	200	nd	nd	nd	nd	-	-	-
		Estrona	31	nd	nd	nd	nd	-	-	-
		Etinilestradiol	291	nd	nd	nd	nd	-	-	-
Estriol	22	nd	nd	nd	nd	-	-	-		
ΣCEs / Media			20759	13092	8025	5961	39	68	87	
pH			7,02							
COT (mg L-1)			6,20							
CI (mg L-1)			15,44							
CT (mg L-1)			21,64							

4.3.5.3.1.1. Evolución del H_2O_2 durante el tratamiento

Se hizo un seguimiento de la concentración de H_2O_2 durante 40 minutos de aplicación de tratamientos por foto-Fenton, empleando el hierro existente en el agua, o añadiendo 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} , comenzando en ambos casos con una concentración de 10 mg L^{-1} de H_2O_2 (Fig 4.32) (Tabla 4.1, n° 63,64).

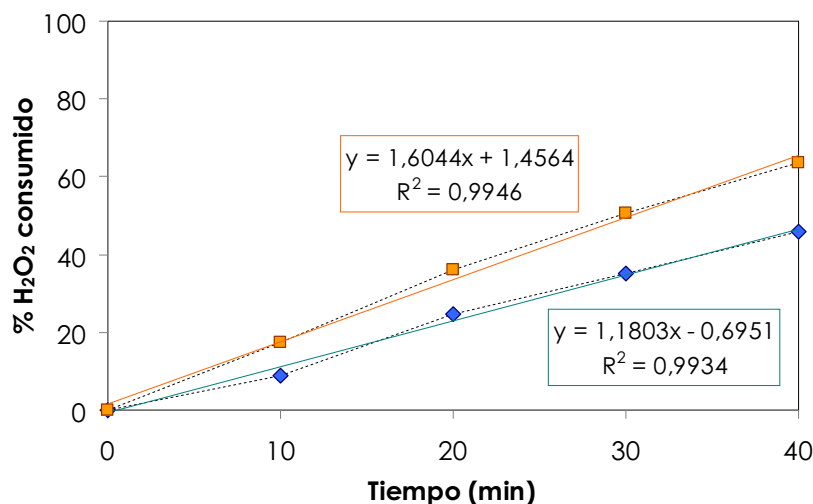


Fig. 4.32- Evolución del porcentaje de consumo de H_2O_2 durante el tratamiento por foto-Fenton con 10 mg L^{-1} H_2O_2 y \blacksquare : 5 mg L^{-1} Fe^{2+} \blacklozenge : sin añadir Fe (Vidy, enero 2012, Reactor D)

Se observó un consumo con un comportamiento casi lineal en ambos casos. En ninguno de ellos, el H_2O_2 llegó a agotarse tras 40 minutos. Sin embargo, con una mayor pendiente, se pudo observar como el consumo de H_2O_2 fue más rápido cuando se añadió hierro al proceso. En este caso, a la desaparición de H_2O_2 por fotólisis directa (radiación de 254 nm), se le sumaba la reacción con el hierro presente en disolución.

4.3.5.3.2. Concentración y tipo de hierro

4.3.5.3.2.1. Concentración de hierro disuelto

Es importante en este punto recordar que el efluente de agua residual empleada en los tratamientos contenía siempre una pequeña cantidad de hierro (total $< 1,5\text{ mg L}^{-1}$), parte disuelto y parte en suspensión.

En las aguas residuales tomadas entre Enero y Marzo de 2012, el hierro contenido en promedio era de $0,6\text{ mg L}^{-1}$, de los cuales $0,1\text{ mg L}^{-1}$ estaban disueltos. Esta cantidad de hierro disuelto se mantenía prácticamente constante durante el tratamiento por foto-Fenton (Fig. 4.33).

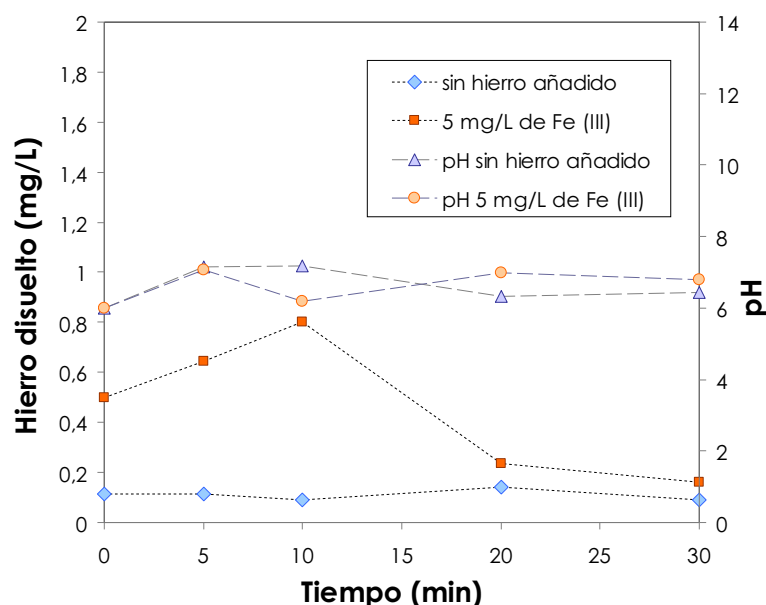


Fig. 4.33- Evolución del hierro disuelto durante el tratamiento por foto-Fenton con $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2 + 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ o sin adición de Fe (Vidy, enero 2012, Reactor D)

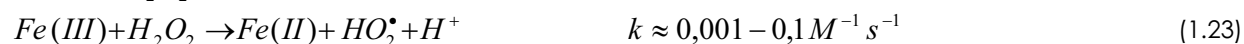
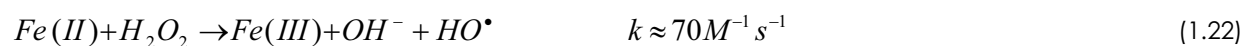
Por otra parte, se comprobó que al añadir hierro al agua a pH neutro, no todo se disolvía. Por ejemplo, la adición de 5 mg L^{-1} de Fe^{3+} aumentó la cantidad de hierro disuelto hasta los $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, esto significa que alrededor de un 10% de la concentración de hierro se disolvía. Al aplicar el tratamiento de foto-Fenton, la cantidad de hierro disuelto aumentaba al comienzo, hasta un máximo de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ tras 10 minutos. Observando el pH, éste permanecía prácticamente constante cerca del valor neutro durante todo el proceso, tanto añadiendo el hierro como no haciéndolo. Este aumento en la concentración de hierro disuelto, no puede entonces relacionarse con la evolución del pH. Así, podría estar asociado a los cambios producidos en la MOD durante el tratamiento y la formación de compuestos con el hierro más solubles en los primeros minutos (Tabla 4.1, Exp. nº 63,64).

4.3.5.3.2.2. Foto-Fenton con Fe (II) y Fe (III)

Se evaluó la eficacia del tratamiento por foto-Fenton durante 30 minutos, partiendo de la adición de hierro en sus formas Fe^{2+} o Fe^{3+} (Tabla 4.1, Exp. nº 55,56)

En la literatura, se suele hacer referencia a las reacciones que comienzan con Fe (III) y H_2O_2 como "tipo Fenton" (*Fenton-like*). Sin embargo, ambas especies están simultáneamente presentes en la cadena de reacciones (ver ec. 1.22-1.27), independientemente de cuál de ellas esté al comienzo. Puede ocurrir que, al comenzar la reacción partiendo de Fe (III), ésta resulte más lenta, ya que la reacción del Fe^{3+} con el H_2O_2 tiene una cinética varios órdenes de magnitud más baja que la del Fe^{2+} con el mismo compuesto. Sin embargo, una vez que el

proceso comienza, tiene lugar el ciclo entre las dos especies del hierro y no se aprecia la diferencia de empezar con una u otra especie.



Se estudió esta influencia de trabajar el foto-Fenton partiendo de distintas especies de hierro añadiendo 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ y 5 mg L⁻¹ de hierro, en forma de Fe³⁺ (FeCl₃) o Fe²⁺ (FeSO₄) (Vidy, Enero 2012). El tratamiento se prolongó durante 30 minutos. Tras este tiempo, se observó una degradación en ambos casos del 90%, confirmando que, a tiempo suficiente, la forma de hierro que se emplee no resulta relevante sobre la eficacia del resultado (Tabla 4.17).

Tabla 4.17- Experimentos de degradación de grupo de CEs en efluente de aguas residuales (Reactor D), LOQ: límite de cuantificación, ^a : mg L⁻¹ de Fe, ^b : mg L⁻¹ de H₂O₂, nd: no detección (< LOQ), - : valor no tomado para cálculos (degradación < LOQ)

(página siguiente)

		Foto-Fenton _{UV} (5 ^a /10 ^b) 30 min						
Familia/Función	Sustancia	LOQ (ng L ⁻¹)	AARR (ng L ⁻¹)	CEs (ng L ⁻¹)		% Degradación CEs		
				Fe (II)	Fe (III)	Fe (II)	Fe (III)	
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	1	528	10	17	98	97
		Gemfibrozilo	1	219	8	14	96	94
		Simvastatina	15	32	nd	nd	86	86
	Antidiabéticos	Metformina	15	47834	14451	17795	70	63
	Antiepilépticos	Carbamazepina	9	205	10	14	95	93
		Gabapentina	7	1753	245	344	86	80
	Analgésicos	Diclofenaco	15	1223	15	15	99	99
		Ibuprofeno	7	8401	210	366	98	96
		Ketoprofeno	4	205	4	4	98	98
		Ácido mefenámico	1	829	4	1,0	99	100
		Naproxeno	6	925	6	6	99	99
		Paracetamol	90	200	nd	nd	86	86
		Primidona	5	65	10	9	85	86
	Beta-bloqueantes	Atenolol	7	855	33	63	96	93
		Metoprolol	5	170	8	12	95	93
		Sotalol	5	1787	10	10	99	99
	Antibióticos	Azitromicina	40	330	40	53	88	84
		Ciprofloxacino	15	221	28	15	87	93
		Claritromicina	3	724	83	118	89	84
		Metronidazol	2	455	47	75	90	83
		Norfloxacin	15	89	15	15	83	83
		Ofloxacin	15	141	15	15	89	89
		Sulfametoxazol	5	125	11	11	91	91
		Trimetoprima	5	152	9	14	94	91
	Medios de contraste rayos-X	Iohexol	600	4640	600	600	87	87
		Iomeprol	280	3224	280	280	91	91
		Iopamidol	240	nd	nd	nd	-	-
		Iopromida	600	1653	nd	nd	89	89
Ácido Diatrizoico		40	nd	nd	nd	-	-	
Inhibidores de corrosión	Benzotriazol	19	4655	106	90	98	98	
	Mefilbenzotriazol	10	16065	345	575	98	96	
Biocidas/Pesticidas	Biocida	Triclosán	50	213	nd	nd	93	93
	Herbicidas	Atrazina	4	29	4	4	86	86
		Diuron	40	nd	nd	nd	-	-
		Isoproturon	10	nd	nd	nd	-	-
		Mecoprop	1	4	2	nd	56	88
	Algucidas	Irgarol	3	nd	nd	nd	-	-
		Terbutryn	3	6	nd	nd	84	84
Sustancias tipo	Disruptor endocrino	Bisfenol A	55	830	55	55	93	93
	Esteroides/derivados	α-Estradiol	200	nd	nd	nd	-	-
		β-Estradiol	200	nd	nd	nd	-	-
		Estrona	31	nd	nd	nd	-	-
		Etinilestradiol	291	nd	nd	nd	-	-
		Estriol	22	nd	nd	nd	-	-
ΣCEs / Media			98785	16664	20591	90	90	

4.3.5.3.2.3. Foto-Fenton con hierro heterogéneo

Se evaluó la influencia que podía tener el hierro no disuelto sobre el proceso de foto-Fenton (Reactor D, Marzo 2012) (Tabla 4.1, Exp. n° 58). El foto-Fenton homogéneo resulta muy potente en la eliminación de compuestos orgánicos, y ha sido ampliamente estudiado [112]. Su mayor desventaja, es la necesidad de eliminar los iones de hierro de las aguas tras el tratamiento. Para solventar este problema, varios investigadores han realizado estudios en la línea del empleo de catalizadores heterogéneos con iones de hierro, en los que se ha visto también la posibilidad de trabajar a pHs más altos, aunque los rendimientos sean menores [305-309].

Para conocer si había alguna contribución al foto-Fenton por parte del hierro no disuelto existente en el agua, se llevó a cabo un tratamiento bajo tres condiciones distintas: (a) tratamiento con UV_{254} + 10 mg L^{-1} de H_2O_2 y sin hierro, (b) igual pero con el hierro presente en el agua residual y (c) añadiendo 5 mg L^{-1} de Fe^{3+} en forma de Fe_2O_3 , óxido del hierro que no se disuelve. Todos estos tratamientos se llevaron a cabo a pH natural y durante 5 min (Fig. 4.34).

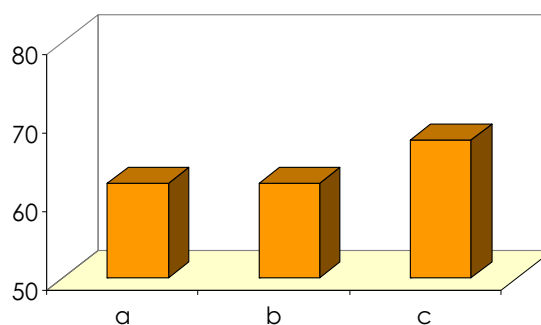


Fig. 4.34- Porcentaje de degradación global de CE en efluente de ETAR, por: UV_{254} + 10 mg L^{-1} de H_2O_2 + (a) sin hierro, (b) hierro existente en agua, (c) 5 mg L^{-1} de Fe^{3+} del Fe_2O_3 (5 min) (Vidy, marzo 2012, Reactor D) (Tabla 4.1, n° 46,52,58)

Si se comparan los experimentos (b) y (c), en los que se trabajó con el hierro existente, o añadiéndolo en forma de Fe_2O_3 , se observa una pequeña mejora al añadir el hierro heterogéneo al agua, alcanzando una degradación del 68%. Se podría considerar, por tanto, que sí hay un pequeño aporte al proceso de foto-Fenton heterogéneo (Tabla 4.18).

Tabla 4.18- Experimentos de degradación de grupo de CEs en efluente de aguas residuales (Reactor D), LOQ: límite de cuantificación, ^a : mg L⁻¹ de Fe, ^b : mg L⁻¹ de H₂O₂, nd: no detección (< LOQ), - : valor no tomado para cálculos (degradación < LOQ)

Familia/Función	Sustancia	LOQ (ng L ⁻¹)	AARR (ng L ⁻¹)	Foto-Fenton _{UV} (variable ^a /10 ^b) 5 min						
				CEs (ng L ⁻¹) hierro present Fe ₂ O ₃ (5 ^a)			% Degradación CEs hierro present Fe ₂ O ₃ (5 ^a)			
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	1	84	28	15	21	67	82	75
		Gemfibrozilo	1	nd	nd	nd	nd	-	-	-
	Antidiabéticos	Metformina	15	2366	1612	1328	1335	32	44	44
	Antiepilépticos	Carbamazepina	9	293	97	93	83	67	68	72
		Gabapentina	7	1231	691	709	635	44	42	48
	Analgésicos	Diclofenaco	15	565	5	6	4	99	99	99
		Ketoprofeno	4	29	27	4	4	6	86	86
		Naproxeno	6	338	63	41	39	81	88	89
		Primidona	5	76	37	37	32	52	51	58
	Beta-bloqueantes	Atenolol	7	189	91	83	75	52	56	60
		Metoprolol	5	332	134	135	119	60	59	64
	Antibióticos	Ciprofloxacina	15	69	12	49	8	82	29	89
		Claritromicina	3	168	90	98	87	46	42	48
		Sulfametoxazol	5	263	113	197	184	57	0	0
		Trimethoprima	5	26	10	10	8	63	61	68
Medios de contraste rayos-X	Iohexol	600	3837	508	587	508	87	85	87	
	Iomeprol	280	7153	1400	462	363	80	94	95	
Inhibidores de corrosión	Benzotriazol	19	6590	2120	2440	1815	68	63	72	
Biocidas/Pesticidas	Herbicidas	Atrazina	4	11	5	6	6	48	45	48
		Isoproturon	10	nd	nd	nd	nd	-	-	-
		Mecoprop	1,4	353	87	102	109	75	71	69
	Alguicidas	Terbutryn	3	25	7	6	5	73	77	80
ΣCEs / Media			23998	7135	6408	5439	62	62	68	
pH			7,25							
COT (mg L ⁻¹)			4,95							
Cl (mg L ⁻¹)			19,64							
CT (mg L ⁻¹)			24,59							

Por otra parte, se observa que los tratamientos (a) UV/H₂O₂ y (b) foto-Fenton con el hierro contenido en el agua (disuelto y en suspensión) dieron los mismos resultados, 62%. Esta similitud en las degradaciones finales se podría explicar considerando que en el tratamiento (a), para eliminar el hierro, se realizó una filtración a través de 0,45 μm, lo que implica que se bajó considerablemente la cantidad de MOD presente. Esto hacía más fácil la eliminación de los CEs porque había una menor competencia por las especies oxidantes y una mayor cantidad de radiación. En el caso (b), había mayor cantidad de MOD, pero al proceso UV/H₂O₂ se le sumaba el foto-Fenton para la degradación de los CEs.

4.3.5.3.3. Radiación

Para conocer la influencia que podía tener el tipo de luz sobre el proceso, se realizó el proceso foto-Fenton a pH neutro con un simulador solar ($\lambda > 290$ nm) (mayo 2011, Reactor E). El tratamiento se llevó a cabo añadiendo 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} y 50 mg L^{-1} de H_2O_2 durante 90 minutos, y se comparó con el tratamiento en las mismas condiciones pero empleando luz UV a 254 nm (mayo 2011, Reactor D) (Tabla 4.1, Exp. n° 44).

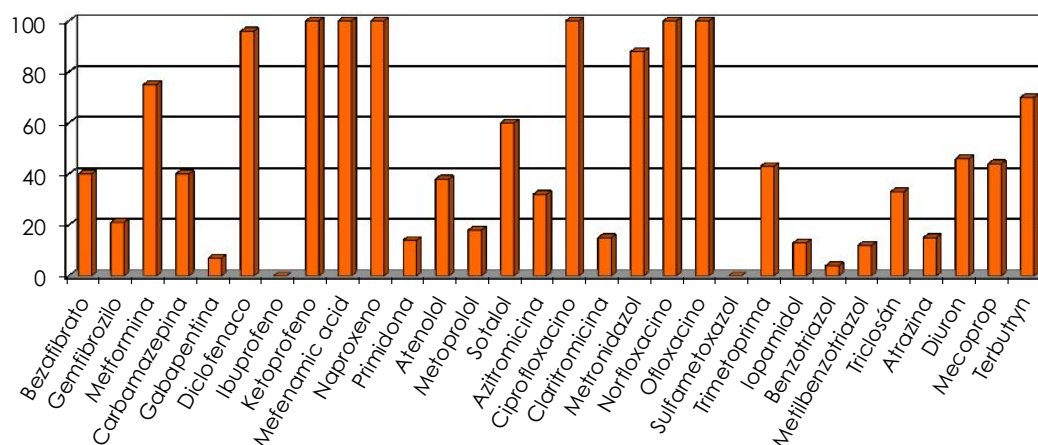


Fig. 4.35- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras 90 min de tratamiento por foto-Fenton con simulador solar (50 mg L^{-1} de H_2O_2 y 5 mg L^{-1} Fe^{2+}) (Vidy, mayo 2011, Reactor E)

Se obtuvo una degradación del 46% tras los 90 minutos (Fig. 4.35), mientras que con la luz UV_{254} la eliminación global alcanzó el 97% (Tabla 4.13). Se ha de puntualizar que las geometrías de ambos reactores no eran idénticas, pero esto no explicaría totalmente las diferencias tan notables obtenidas en la degradación. Se ha de considerar que, al emplear la luz UV a 254 nm, entran en juego, además del foto-Fenton, los mecanismos de fotólisis con UV-C y el $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, como ya se ha visto antes, con un peso importante. A pesar de todo ello, se podría plantear el uso de la radiación solar en el foto-Fenton a pH neutro, como fuente limpia y más barata, ya que se ha comprobado que resulta efectiva, aunque el proceso sea un poco más lento.

De los 35 compuestos analizados (5 no fueron detectados en el agua residual inicial), 8 de ellos tuvieron una fácil eliminación, alcanzando una degradación superior al 80%: diclofenaco, ketoprofeno, ácido mefenámico, naproxeno, ciprofloxacina, metronidazol, norfloxacina y ofloxacina. Metformina, sotalol y terbutryn se quedaron en una degradación entre el 50 y el 80%, y el resto por debajo del 50%.

4.3.5.4. INFLUENCIA DE OTROS PARÁMETROS

4.3.5.4.1. Temperatura

La temperatura media de las aguas residuales cambia durante las distintas estaciones del año. Por esta razón, se testaron tres temperaturas distintas a las que puede encontrarse el efluente de la ETAR a lo largo del tiempo. Éstas fueron: 12, 17 y 22 °C (Tabla 4.1, Exp. nº 59-61).

Se realizó el tratamiento añadiendo 10 mg L⁻¹ de H₂O₂, con el hierro presente en el agua y durante 5 minutos (marzo 2012, Reactor D). Las degradaciones obtenidas fueron prácticamente las mismas: 63, 62 y 63%, para las tres temperaturas ensayadas. Por tanto, se puede concluir que el proceso no depende de la temperatura, y resultará igual de eficaz en cualquier época del año (Tabla 4.19).

Tabla 4.19- Experimentos de degradación de grupo de CEs en efluente de aguas residuales (Reactor D) (UV+10 mg L⁻¹ de H₂O₂ +hierro presente en el agua, 5 min), LOQ: límite de cuantificación, nd: no detección (< LOQ)

Familia/Función	Sustancia	LOQ (ng L ⁻¹)	AARR (ng L ⁻¹)	CEs (ng L ⁻¹)			% Degradación CEs			
				12 °C	17 °C	22 °C	12 °C	17 °C	22 °C	
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	1	84	28	27	15	66	68	82
		Gemfibrozilo	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Antidiabéticos	Metformina	15	2366	1275	1433	1328	46	39	44
	Antiepilépticos	Carbamazepina	9	293	111	105	93	62	64	68
		Gabapentina	7	1231	758	735	709	38	40	42
	Analgésicos	Diclofenaco	15	565	5	7	6	99	99	99
		Ketoprofeno	4	29	4	4	4	86	86	86
		Naproxeno	6	338	33	41	41	90	88	88
		Primidona	5	76	37	37	37	51	51	51
	Beta-bloqueantes	Atenolol	7	189	95	89	83	50	53	56
		Metoprolol	5	332	154	145	135	54	56	59
	Antibióticos	Ciprofloxacina	15	69	30	42	49	56	40	29
		Claritromicina	3	168	107	106	98	37	37	42
		Sulfametoxazol	5	263	150	151	197	43	43	25
		Trimethoprima	5	26	10	10	10	62	62	61
	Medios de contraste rayos-X	Iohexol	600	3837	883	909	587	77	76	85
Iomeprol		280	7153	1774	1784	462	75	75	94	
Inhibidores de corrosión	Benzotriazol	19	6590	1175	1352	2440	82	79	63	
Biócidas/Pesticidas	Herbicidas	Atrazina	4	11	6	6	6	40	44	45
		Isoproturon	10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		Mecoprop	1,4	353	129	133	102	63	62	71
	Alguicidas	Terbutryn	3	25	4	5	6	84	79	77
ΣCEs / Media			23998	6768	7120	6408	63	62	63	
pH			7,25							
COT (mg L ⁻¹)			4,95							
Cl (mg L ⁻¹)			19,64							
CT (mg L ⁻¹)			24,59							

4.3.5.4.2. Oxígeno

Se estudió la influencia del oxígeno sobre el proceso foto-Fenton. Con este propósito se realizaron dos experimentos burbujando y sin burbujear oxígeno en el reactor. Para ello, se añadían 10 mg L^{-1} de H_2O_2 , con el hierro presente en el agua e iluminando durante 5 minutos (marzo 2012, Reactor D) (Tabla 4.1, Exp. n° 60,62). Se observó un aumento en la degradación al burbujear el oxígeno, desde un 62 a un 70% (Tabla 4.20). Prácticamente todos los CE aumentaron algo su degradación al haber más oxígeno en disolución (Fig. 4.36).

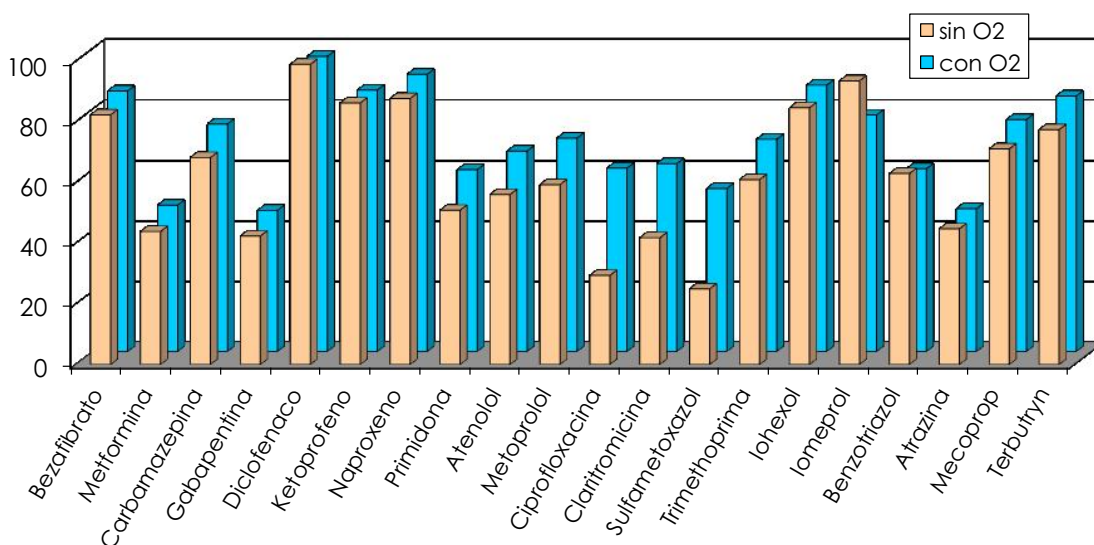
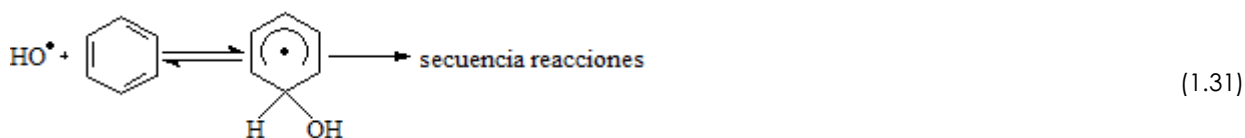


Fig. 4.36- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras 5 min de tratamiento por foto-Fenton (50 mg L^{-1} de H_2O_2 y hierro existente en agua) (Vidy, marzo 2012, Reactor D)

Como han demostrado también anteriores investigaciones, el hecho de tener O_2 presente suele aumentar la mineralización de los contaminantes orgánicos en el proceso foto-Fenton [310-312]. El oxígeno actúa en el proceso a través de dos vías. Sirve como oxidante suplementario en el medio y acelera la velocidad de degradación. El oxígeno proveniente del H_2O_2 se incorpora en los compuestos orgánicos a través de las reacciones (1.30, 1.31), mientras que el O proveniente del oxígeno molecular es incorporado por la reacción (1.33).



La presencia de oxígeno también puede dar lugar, tras su reacción con organo-radicales, a la formación de $O_2^{\bullet-}$ y su base conjugada, HO_2^{\bullet} , y esto llevará a una mayor producción de $[Fe^{2+}]$ (ec. 1.26) o de $[H_2O_2]$ (ec. 1.27) (según el ratio existente de $Fe(III)/Fe(II)$).

Los radicales $O_2^{\bullet-} / HO_2^{\bullet}$, además, son especies altamente reactivas que pueden reaccionar directamente con los contaminantes orgánicos oxidándolos.

Hay otro proceso asimismo, en el que puede estar involucrado el O_2 (ec. 4.10) y que va a dar lugar a la formación de más radicales superóxido, es la reacción entre el $Fe(II)$ y el oxígeno molecular, importante a pHs por encima de 4 [112].



Por otra parte, el O_2 también puede reaccionar con la MOD excitada por la acción de la luz a estado triplete ($^*MOD^3$), para dar oxígeno singlete (1O_2) y que éste reaccione con los contaminantes orgánicos.

Tabla 4.20- Experimentos de degradación de grupo de CEs en efluente de aguas residuales (Reactor D), LOQ: límite de cuantificación, ^a : mg L⁻¹ de Fe, ^b : mg L⁻¹ de H₂O₂, nd: no detección (< LOQ)

		Foto-Fenton _{UV} (0 ^a /10 ^b) 5 min						
Familia/Función	Sustancia	LOQ (ng L ⁻¹)	AARR (ng L ⁻¹)	CEs (ng L ⁻¹)		% Degradación CEs		
				O ₂		O ₂		
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	1	84	15	12	82	86
		Gemfibrozilo	1	nd	nd	nd	nd	nd
	Antidiabéticos	Metformina	15	2366	1328	1224	44	48
	Antiepilépticos	Carbamazepina	9	293	93	73	68	75
		Gabapentina	7	1231	709	658	42	47
	Analgésicos	Diclofenaco	15	565	6	15	99	97
		Ketoprofeno	4	29	4	4	86	86
		Naproxeno	6	338	41	29	88	91
		Primidona	5	76	37	30	51	60
	Beta-bloqueantes	Atenolol	7	189	83	64	56	66
		Metoprolol	5	332	135	98	59	70
	Antibióticos	Ciprofloxacina	15	69	49	27	29	60
		Claritromicina	3	168	98	64	42	62
		Sulfametoxazol	5	263	197	122	25	54
		Trimethoprima	5	26	10	8	61	70
	Medios de contraste rayos-X	Iohexol	600	3837	587	467	85	88
Iomeprol		280	7153	462	1571	94	78	
Inhibidores de corrosión	Benzotriazol	19	6590	2440	2619	63	60	
Biocidas/Pesticida	Herbicidas	Atrazina	4	11	6	6	45	47
		Isoproturon	10	2	nd	nd	nd	nd
		Mecoprop	1,4	353	102	83	71	76
	Alguicidas	Terbutryn	3	25	6	4	77	84
ΣCEs / Media			24000	6408	7177	63	70	
pH			7,25					
COT (mg L ⁻¹)			4,95					
Cl (mg L ⁻¹)			19,64					
CT (mg L ⁻¹)			24,59					

4.3.5.5. MECANISMO DE DEGRADACIÓN DE LOS CEs

En este apartado se trata de explicar los posibles mecanismos que podrían explicar la degradación de los CEs en un tratamiento en el que estén involucrados los CEs, el hierro, el peróxido de hidrógeno, la luz y la materia orgánica en agua a pH neutro. Para ello, se propone el esquema presentado en la Fig. 4.37, en él se muestran los diferentes caminos a través de los cuales los CEs podrían sufrir degradación. Resumiendo, estos mecanismos serían: fotólisis directa,

fotólisis indirecta empleando la MOD, el ataque por radicales hidroxilo tras su formación por la fotólisis del H_2O_2 , el Fenton o el foto-Fenton y el ataque por otras especies reactivas del oxígeno.

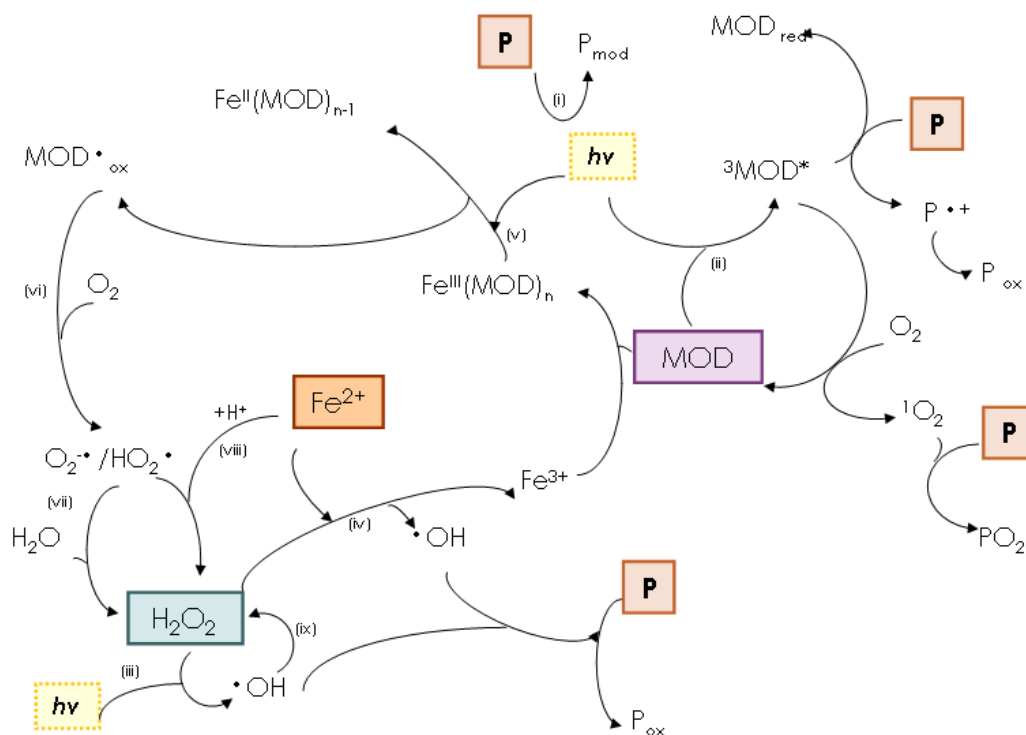


Fig. 4.37- Esquema de los posibles caminos de degradación de los contaminantes (P) en presencia de hierro, H_2O_2 , MOD y radiación ($h\nu$)

Se detallan a continuación los posibles mecanismos involucrados en el proceso global y mostrados en la Fig. 4.37:

(i) Fotólisis directa del contaminante (P) con luz UV a través de la excitación electrónica del sustrato orgánico o la homólisis de la molécula para formar un subproducto (P_{mod}) [104]

(ii) Absorción de luz (UV/visible) por una molécula fotosensibilizadora presente en la MOD, la cual pasa a un estado excitado triplete (${}^3\text{MOD}^*$), que puede entonces reaccionar con P u oxígeno molecular para formar el oxígeno singlete molecular (${}^1\text{O}_2$), el cual puede, a continuación, reaccionar con el contaminante P para su degradación [130, 133, 135]

(iii) Fotólisis de una molécula de H_2O_2 con luz UV (254 nm) para dar dos radicales hidroxilo, que podrán entonces oxidar P [104]

(iv) Reacción Fenton, en la que el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} por la acción del H_2O_2 , formando un radical hidroxilo que reaccionará con el contaminante P.

(v) Formación de complejos entre el Fe^{3+} y la MOD presente en el agua con propiedades como ligando, absorción de luz (UV/visible) para dar hierro reducido Fe^{2+} y un radical ligando [112]

- (vi) Reacción del radical ligando formado con O_2 para dar lugar a otros radicales $O_2^{\bullet-} / HO_2^{\bullet}$
- (vii) Formación de H_2O_2 , en disoluciones acuosas, a partir del radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ [104]
- (viii) Formación de H_2O_2 a través de la reacción entre $O_2^{\bullet-} / HO_2^{\bullet}$, Fe^{2+} y H^+ , dando lugar a Fe^{3+} y H_2O_2 . Aunque esta reacción no resulta especialmente importante a pH neutro [313]
- (ix) Recombinación de dos radicales hidroxilo para dar H_2O_2 [104]

Respecto al peróxido de hidrógeno, viendo el conjunto global de mecanismos posibles, se observa que el H_2O_2 se consume como aceptor de electrones en el Fenton y el foto-Fenton, y como fuente de radicales en el UV/ H_2O_2 , pero también puede ser generado en los procesos (vii), (viii) y (ix).

4.3.6. TRATAMIENTO DE CEs POR ULTRASONIDO

Se llevó a cabo una serie de experimentos para la eliminación de CEs en un efluente de ETAR (Vidy, mayo 2011) por medio de ultrasonido (US). Se trataron aguas con US por sí solo (300 kHz + 100 W), y combinando esta técnica con UV, y con UV y Fe^{2+} (Reactor F) (Tabla 4.1, Exp. n.º 65-67).

4.3.6.1. ULTRASONIDO

El tratamiento del efluente por medio de US produjo una degradación global sobre el grupo de CEs de un 73% tras 90 minutos de procedimiento. 10 compuestos, de los 19 que contenía el agua inicialmente, alcanzaron degradaciones por encima del 80%. De éstos, las mayores degradaciones las obtuvieron la carbamazepina, el diclofenaco, el bezafibrato, el naproxeno, la trimetoprima, el mecoprop y el terbutryn, con una eliminación $\geq 95\%$ (Fig. 4.38). Las degradaciones más bajas (< 50%) se observaron en los contaminantes sotalol, iomeprol y sulfametoxazol (Tabla 4.21).

El fenómeno principal que tiene lugar en la técnica del US para la eliminación de contaminantes es la formación de las burbujas de cavitación, consideradas como microreactores. El brusco colapso de las micro-burbujas genera puntos locales calientes [153], siendo la temperatura dentro de la burbuja residual o en los alrededores superior a los 2000 K y la presión de varios cientos de atmósferas. Así, los compuestos hidrófobos con alta volatilidad (alto valor de la constante de Henry) son fácilmente destruidos dentro de las burbujas. Por otro lado, la degradación por ultrasonido de compuestos orgánicos más hidrofílicos, de volatilidad

baja, no se produce dentro de las burbujas sino mediante reacción con los radicales hidroxilo en la zona interfacial o en la disolución [314].

Tabla 4.21- Experimentos de degradación de grupo de CEs en efluente de aguas residuales (Reactor F), LOQ: límite de cuantificación, ^a: mg L⁻¹ de Fe, nd: no detección (< LOQ)

Familia/Función	Sustancia	LOQ	AARR	US		US/UV		US/UV/Fe ²⁺ (5 ^a)		
		(ng L ⁻¹)	(ng L ⁻¹)	(ng L ⁻¹)	%	(ng L ⁻¹)	%	(ng L ⁻¹)	%	
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	8	439	15	97	nd	99	nd	99
	Antiepilépticos	Carbamazepina	9	232	nd	99	nd	99	nd	99
		Gabapentina	7	1707	814	52	386	77	411	76
	Analgésicos	Diclofenaco	15	641	nd	99	nd	99	nd	99
		Naproxeno	30	222	nd	96	nd	96	nd	96
		Paracetamol	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		Primidona	5	48	10	79	nd	97	nd	97
	Beta-bloqueantes	Atenolol	7	764	267	65	24	97	45	94
		Sotalol	5	232	121	48	nd	99	nd	99
		Claritromicina	3	304	150	51	22	93	44	86
		Sulfametoxazol	5	393	350	11	nd	100	nd	100
		Trimetoprima	5	138	6	96	nd	99	nd	99
	Medios de contraste rayos-X	Iohexol	600	10920	5194	52	nd	98	nd	98
		Iomeprol	280	4268	2609	39	nd	98	nd	98
		Iopamidol	240	1975	810	59	nd	96	nd	96
		Iopromida	600	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Inhibidores de corrosión	Benzotriazol	19	2931	536	82	nd	100	nd	100	
Biocidas/Pesticí	Biocida	Triclosán	50	95	nd	84	nd	84	nd	84
	Herbicidas	Atrazina	4	7	nd	83	nd	83	nd	83
		Mecoprop	5	31	nd	95	nd	95	nd	95
	Alguicidas	Terbutryn	3	18	nd	95	nd	95	nd	95
ΣCEs / Media			25365	10882	73	432	95	500	94	
COT (mg L ⁻¹)			18,8							
DQO (mg L ⁻¹)			126,9							
pH			7,42	7,46		8,05		8,00		
Fe total (mg L ⁻¹)			1,48							

En la tabla 4.22 se muestran los valores de solubilidad en agua y las constantes de la Ley de Henry para los compuestos que han alcanzado mayores y menores degradaciones por US.

Se observa que las sustancias con menor solubilidad en el agua y mayores valores de la constante de Henry fueron las que alcanzaron mayores degradaciones. Estas sustancias tienen más probabilidad de ser eliminadas en las burbujas de cavitación. La única excepción fue el bezafibrato, que, con una baja constante de Henry, obtuvo una buena degradación. Ello podría atribuirse a que, a pesar de tener una constante de Henry baja, es el compuesto más

insoluble en agua de la lista, luego su tendencia es a ir hacia las burbujas, o quedarse en la interfase de las mismas, donde le será más fácil reaccionar con los radicales hidroxilo formados. En el caso de los dos últimos compuestos de la tabla (sotalol y sulfametoxazol) todo parece indicar que, debido a su alta solubilidad en agua y al alto valor de la constante de Henry, tiendan a quedarse en el seno de la solución, lejos de las burbujas de cavitación, y su degradación sea por ello más lenta.

Tabla 4.22- Datos de solubilidad en agua y constantes de la Ley de Henry para algunos compuestos tratados por US (Fuente: [315]).

Sustancia	US (90 min) % degradación	Solubilidad en agua (25 °C) mg/L	Constante ley de Henry (25 °C) atm·m ³ /mol
Diclofenaco	99,3	2,37	4,73 10 ⁻¹²
Carbamazepina	98,8	17,7	1,08 10 ⁻¹⁰
Bezafibrato	96,6	0,355	2,12 10 ⁻¹⁵
Naproxeno	95,9	15,9	3,39 10 ⁻¹⁰
Sotalol	47,8	5510	2,49 10 ⁻¹⁴
Sulfametoxazol	10,9	610 (37 °C)	6,42 10 ⁻¹³

4.3.6.2. ULTRASONIDO COMBINADO

Se llevaron a cabo también experimentos de ultrasonido combinado: US/UV y US/UV/ Fe²⁺. Para ello se mantuvieron las condiciones de operación del US (300 kHz + 100 W, 17 °C, pH natural, 90 min) y se añadieron los nuevos integrantes: la radiación UV a 254 nm en un caso, y la radiación UV y 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺ en otro.

La degradación obtenida tras los 90 minutos de tratamiento fue prácticamente igual para los tratamientos de US/UV y de US/UV/ Fe²⁺, con un 95 y un 94% (Tabla 4.21). Tras los 90 minutos sólo se detectaron 3 de los 19 compuestos en ambos casos. Éstos fueron la gabapentina, el atenolol y la claritromicina, compuestos que habían alcanzado degradaciones intermedias por US (Fig. 4.38).

Los tres compuestos que habían mostrado menor degradación por US (sotalol, iomeprol y sulfametoxazol) se degradaron completamente al combinar US con la fotólisis, hasta llegar a concentraciones inferiores al límite de cuantificación analítico.

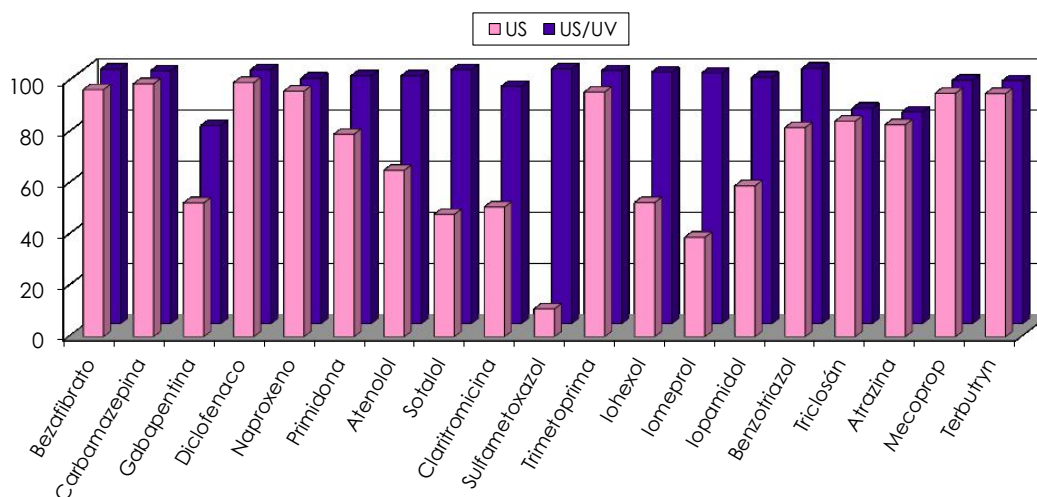


Fig. 4.38- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras tratamiento US y US/UV₂₅₄ durante 90 min (300 kHz + 100 W, 17 °C, pH natural) (Vidy, mayo 2011, Reactor F)

El tratamiento US/UV/ Fe²⁺ no supuso ninguna mejora sobre la aplicación de US. Se perseguía ver el posible desencadenamiento del proceso foto-Fenton, ya que durante el fenómeno de la cavitación se puede generar en el medio H₂O₂ [314].



Es posible que no se observara mejora por diversas razones: tiempo de tratamiento muy largo para poder comparar, cantidad de H₂O₂ generada insuficiente, precipitación excesiva del hierro al trabajar a pH natural. No se realizaron más experiencias a tiempos inferiores, ya que se observó una mejor eficacia con el proceso foto-Fenton, técnica que resulta más económica que el ultrasonido.

4.4. TRATAMIENTO DE CES EN EFLUENTE DE ETAR A ESCALA PILOTO

4.4.1. INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de esta parte del trabajo fue probar el proceso foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz UV}_{254}$) a pH natural de forma continua en planta piloto para la eliminación de 22 CE seleccionados. Los tratamientos se llevaron a cabo empleando una planta piloto ubicada al final de los tratamientos de la ETAR de Vidy (Lausana, Suiza) (mayo-junio 2012), tras el decantador secundario.

Los distintos tratamientos realizados fueron: UV_{254} , $\text{UV}+\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{UV}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{Fe}^{3+}$. Se ha de señalar que el efluente de agua residual traía una concentración media de hierro de $1,6 \text{ mg L}^{-1}$, un COT en el rango de $5\sim 7,5 \text{ mg L}^{-1}$ y un CT de $25\sim 35 \text{ mg L}^{-1}$. El pH se mantuvo siempre entre 6 y 7, antes y después de los tratamientos.

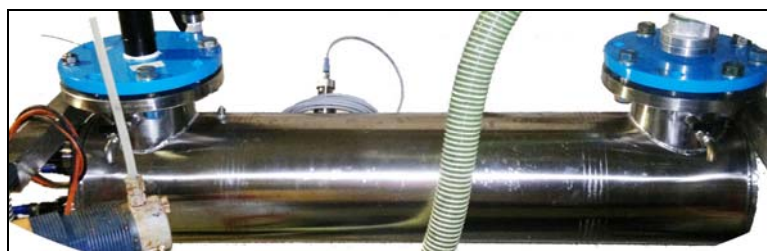


Fig. 4.39- Reactor en planta piloto situada en ETAR (Reactor G)

Con los distintos tratamientos, y las distintas condiciones testadas se persiguió alcanzar un 80% de eliminación de los CE. Como se ha comentado anteriormente, la FOEN (*Federal Office for the Environment*) de Suiza estableció este porcentaje de degradación para garantizar la calidad de los efluentes de aguas residuales. Este valor de eliminación es el que se ha de alcanzar en las ETARs tras todos los tratamientos aplicados al influente de AARR [316]. También esta Organización propone cinco microcontaminantes como indicadores: carbamazepina, diclofenaco, sulfametoxazol, benzotriazol y mecoprop. En este trabajo se analizaron 22 sustancias, incluyendo estos 5 indicadores además de otros, abarcando fármacos, inhibidores de corrosión y biocidas/pesticidas. La selección de los microcontaminantes se basó en estudios anteriores [272, 296].

Los parámetros que se cambiaron durante los experimentos, para encontrar las condiciones óptimas, fueron: el tiempo de residencia en el reactor, la concentración de H_2O_2 y la

concentración añadida de hierro. Se hizo seguimiento de la degradación de los CEs, además de otros parámetros como CT, Cl, COT, [Fe], [H₂O₂], pH, caudal de agua e intensidad de la luz.

En el cálculo de los porcentajes de eliminación de cada CE tras los tratamientos, se tuvieron en cuenta algunas consideraciones. Si una sustancia no era detectada tras el tratamiento, se empleaba como valor final su límite de detección (LD), calculado como $LD=LOQ/3,33$, siendo el LOQ el límite de cuantificación. Este valor de LD era el empleado en el cálculo del porcentaje de eliminación del compuesto tras el experimento. Además, si al realizar este cálculo porcentual, se obtenía un valor por debajo del 80%, esta degradación no era tomada en cuenta en los resultados.

4.4.2. DEGRADACIÓN DE CEs EN LA ETAR SIN APLICACIÓN DE POAS

Para confirmar la necesidad de añadir un tratamiento de oxidación avanzado al efluente de la ETAR para eliminar los CEs, se evaluó su degradación durante el proceso existente basado en el tratamiento convencional con lodos activos (mayo 2012).

El porcentaje de eliminación se calculó para las aguas residuales entre la salida y la entrada a la ETAR. La degradación global encontrada fue de un 49%, y para las 5 sustancias indicadoras de un 24%. Específicamente, los porcentajes fueron de: 0% para la carbamazepina, 34% para el diclofenaco, 86% para el sulfametoxazol, 0% para el benzotriazol y 0% para el mecoprop. Con estos porcentajes de degradación (o retención en los lodos de la ETAR), lejos del 80% perseguido, se hizo patente la necesidad de añadir un tratamiento avanzado al proceso depurativo.

Estos valores de degradación son solamente indicativos, ya que sólo se realizó un análisis. Sin embargo, existen otros estudios en la literatura donde se abordó esta preocupación [297]. En este trabajo se realizó un estudio estadísticamente más exhaustivo, donde encontraron una eliminación media de 0% para la carbamazepina, 5% para el diclofenaco, 34% para el sulfametoxazol, 9% el benzotriazol y 18% el mecoprop. Por otra parte, las eliminaciones mínimas fueron: carbamazepina 0%, diclofenaco 0%, sulfametoxazol 4%, benzotriazol 0% y mecoprop 0%.

Como se ha dicho, las guías que establece la FOEN requieren que se alcance una eliminación del 80% para los CEs tras todos los tratamientos aplicados a un agua residual que entre en una ETAR. Por ello, viendo los datos de eliminación de los CEs alcanzados durante los tratamientos existentes en la ETAR de Vidy, que podían llegar a ser prácticamente nulos en el peor de los casos, y para ser conservadores, en este trabajo sólo se tuvieron en cuenta las eliminaciones alcanzadas al aplicar los POAs estudiados. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 4.23_a y 4.23_b.

Tabla 4.23_a- Experimentos de degradación de grupo de CE en efluente de aguas residuales (Reactor G), LOQ: límite de cuantificación, ^a : mg L⁻¹ de Fe, ^b : mg L⁻¹ de H₂O₂, nd: no detección (< LOQ), - : valor no tomado para cálculos (degradación < LOQ) , * : 5 sustancias indicadoras

Familia/Función	Sustancia	LOQ (ng/L)	Degradación ETAR 11/05/12	AARR (ng/L) 03/05/12	AARR (ng/L) 11/05/12	AARR (ng/L) 25/06/12	UV+ H ₂ O ₂ (20 ^b)	UV+ H ₂ O ₂ (30 ^b)	UV+H ₂ O ₂ +Fe (2 ^a /20 ^b)	UV+H ₂ O ₂ +Fe (2 ^a /30 ^b)	UV+H ₂ O ₂ +Fe (4 ^a /30 ^b)	
							%	%	%	%	%	
Caudal AARR (m ³ /h)							2	2	2	2	2	
AARR inicial				W1	W2	W3	W1	W1	W1	W1	W1	
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	1	92	107	145	83	94	100	92	96	94
		Gemfibrozilo	30	-	9	9	9	-	-	-	-	-
	Antidiabéticos	Metformina	15	98	1928	1143	2138	56	47	48	63	59
	Antipilépticos	Carbamazepina	9	0	476	237	285	92	97	92	94	93
		Gabapentina	7	56	1747	1591	1187	73	83	69	77	69
	Analgésicos	Diclofenaco	3	34	1035	1247	494	99	100	100	100	100
		Ketoprofeno	4	89	37	52	32	97	97	97	97	97
		Naproxeno	12	80	487	314	314	96	99	96	97	96
		Primidona	5	31	58	84	52	72	82	76	77	73
	Beta-bloqueante	Atenolol	7	83	356	414	190	84	91	80	87	86
		Metoprolol	5	42	175	281	308	89	93	84	90	88
	Antibióticos	Ciprofloxacina	2	98	81	91	45	92	35	93	61	98
		Claritromicina	3	47	229	170	163	73	80	68	76	75
		Sulfametoxazol	5	86	487	368	209	81	89	79	82	74
Trimetoprima		2	89	33	36	23	86	80	87	88	90	
Medios de contraste rayos-X	Iohexol	400	0	2117	6329	4493	94	94	92	94	89	
	Iomeprol	200	0	457	10381	6579	87	87	71	87	74	
Inhibidores de corro	Benzotriazol	19	0	7301	7545	5363	94	98	93	95	88	
Biocidas/ Pestic	Herbicidas	Atrazina	3	32	43	23	10	83	88	90	82	87
		Isoproturon	1	68	3	6	4	32	29	30	32	43
		Mecoprop	5	0	102	376	618	93	99	93	93	95
	Alguicidas	Terbutryn	1	0	17	27	26	82	82	83	83	86
ΣCEs / Media			49	17286	30869	22624	83	83	82	83	84	
ΣCEs* / Media*			24	9400	9773	6970	92	96	91	93	90	
pH				6,713	6,622	6,426	6,718	6,69	6,62	6,655	6,593	
COT (mg/L)				6,805	7,272	5,156	5,312	6,808	5,881	6,011	4,582	
Cl (mg/L)				28,71	25,51	20,63	25,39	25,34	26,11	25,2	24,49	
CT (mg/L)				35,52	32,78	25,79	30,7	32,15	31,99	31,21	29,07	
Caudal AARR (m ³ /h)							2,23	2,2	2,34	2,2	2,3	
H ₂ O ₂ inicial (mg/L)							17,2	31,4	16,2	31,4	30,4	
H ₂ O ₂ final (mg/L)							12	18,3	11,4	18,6	17,5	
Fe total (mg/L)					1,64	x	x	x	x	x	2,77	4,32
Fe disuelto (mg/L)					x	x	x	x	x	x	0,2	0
Fe añadido (mg/L)					0	x	x	x	x	1,36	1,42	3
I (W/m ²)						17,8	38,5	39	33	26,5	18	

Tabla 4.23_b- Experimentos de degradación de grupo de CEs en efluente de aguas residuales (Reactor G)

Familia/Función	Sustancia	UV	UV+ H ₂ O ₂ (20 ^b)	UV+ H ₂ O ₂ (30 ^b)	UV+ H ₂ O ₂ (30 ^b)	UV+H ₂ O ₂ +Fe (2 ^a /20 ^b)	UV+H ₂ O ₂ +Fe (2 ^a /30 ^b)	UV+H ₂ O ₂ +Fe (4 ^a /30 ^b)	UV+ H ₂ O ₂ (30 ^b)	UV+ H ₂ O ₂ (40 ^b)	UV+ H ₂ O ₂ (50 ^b)	
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Caudal AARR (m ³ /h)		4	4	4	4	4	4	4	5	6	14	
AARR inicial		W2	W1	W1	W2	W1	W1	W1	W2	W3	W3	
Fármacos	Reguladores grasas	Bezafibrato	0	78	89	91	77	70	67	84	96	95
		Gemfibrozilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Antidiabéticos	Metformina	27	53	48	76	55	45	42	49	48	57
	Antipilépticos	Carbamazepina	48	82	84	96	77	66	69	93	99	99
		Gabapentina	0	51	56	79	44	43	41	72	93	92
	Analgésicos	Diclofenaco	96	99	99	99	99	96	93	98	100	100
		Ketoprofeno	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97
		Naproxeno	70	89	94	99	90	86	88	96	99	99
		Primidona	3	50	45	76	38	34	40	71	97	97
	Beta-bloqueant	Atenolol	0	64	77	88	60	56	49	79	99	99
		Metoprolol	0	80	82	84	77	69	68	72	97	97
	Antibióticos	Ciprofloxacina	56	83	85	90	90	63	84	89	88	88
		Claritromicina	10	56	58	81	45	46	43	74	85	75
		Sulfametoxazol	3	41	38	77	3	21	5	65	99	98
		Trimetoprima	0	83	85	80	82	74	64	72	98	97
	Medios de contraste rayos-X	Iohexol	16	87	94	66	83	77	72	48	94	94
	Iomeprol	0	71	87	0	67	87	62	0	0	0	
Inhibidores de corro	Benzotriazol	18	77	80	95	63	72	62	93	99	98	
Biocidas/ Pestic	Herbicidas	Atrazina	58	79	57	89	76	37	73	85	98	98
		Isoproturon	0	34	34	0	39	29	32	0	89	100
		Mecoprop	0	81	90	58	81	69	71	34	74	78
	Alguicidas	Terbutryn	39	73	81	77	80	57	68	68	100	100
		Media	26	72	74	76	68	62	61	69	88	88
		Media*	33	76	78	85	65	65	60	77	94	95
	pH	6,67	6,614	6,637	6,709	6,611	6,603	6,59	6,626	6,342	6,42	
	COT (mg/L)	6,57	5,606	5,28	7,125	5,741	6,408	4,119	5,993	5,653	4,542	
	Cl (mg/L)	25,2	25,01	24,55	24,94	24,05	24,1	22,74	26,44	25,34	23,15	
	CT (mg/L)	31,8	30,62	29,83	32,06	29,8	60,51	26,86	32,43	19,69	18,6	
	Caudal (m ³ /h)	4,1	4,07	4,07	4,104	4,07	4,07	4,07	5,112	5,94	12,96	
	H ₂ O ₂ inicial (mg/L)		17,2	34,4	34,1	17,2	34,4	34,4	32,3	38,9		
	H ₂ O ₂ final (mg/L)		9,5	12,1	36,5	9,2	11,7	11,5	35,5	38,45	47,74	
	Fe total (mg/L)	x	x	x	x	x	2,92	4,06	x	x	x	
	Fe disuelto (mg/l)	x	x	x	x	x	0	0	x	x	x	
	Fe añadido (mg.	x	x	x	x	1,7	1,7	3,12	x	x	x	
	I (W/m ²)	66,8	46	46	65,2	30	27	17,6	61,1	59	53	

4.4.3. TRATAMIENTO UV - 254 NM

Se empleó radiación a 254 nm para evaluar la degradación de los CE en continuo en la planta piloto (Reactor G) (Tabla 4.23_b) (Tabla 4.1, Exp. n° 68). Se llevó a cabo el proceso con un caudal de agua de 4 m³ h⁻¹ (tiempo de residencia, τ : 33 s). Se alcanzó una degradación de un 26% para el global de contaminantes. Para las 5 sustancias indicadores, este porcentaje ascendió a un 33% (Fig. 4.40).

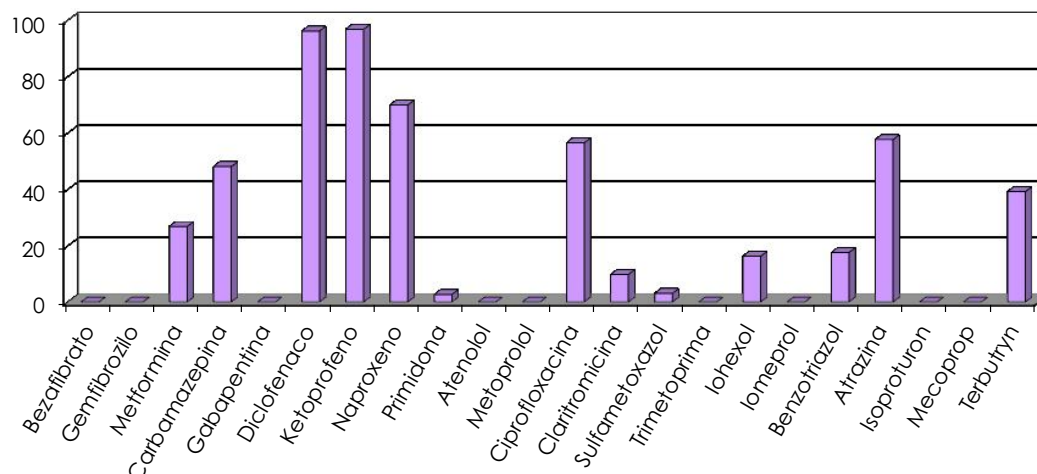


Fig. 4.40- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras tratamiento UV (254 nm), tiempo residencia: 33 s (Vidy, mayo 2012, Reactor G)

Las degradaciones obtenidas con el tratamiento UV pueden estar asociadas a fenómenos tanto de fotólisis directa como indirecta (ver 4.3.2.).

Sólo dos de los 22 contaminantes alcanzaron una degradación por encima del 80%: el diclofenaco (96%) y el ketoprofeno (97%). Otros estudios han demostrado también que son compuestos fácilmente degradables por UV a 254 nm [40, 115-117, 277]. Las degradaciones alcanzadas para las otras sustancias indicadoras fueron de un 48% para la carbamazepina, 18% para el benzotriazol, 3% para el sulfametoxazol y 0% para el mecoprop. Estudios previos han encontrado también bajas degradaciones por fotólisis directa para la carbamazepina [25, 115, 317]. En cuanto a los compuestos benzotriazol, sulfametoxazol y mecoprop, que prácticamente no se degradaron nada, hay estudios anteriores en los que se encontraron bajas degradaciones, pero algo más altas que en este estudio [40, 107, 118, 303, 318]. Se ha de tener en cuenta que se ha trabajado con parámetros muy diferentes. En nuestro caso el tiempo de tratamiento fue muy bajo, con un tiempo de residencia en el reactor de sólo 33 segundos.

La mineralización alcanzada (9,6%) con este tratamiento UV resultó escasa. Este bajo índice de mineralización, se encuentra en concordancia con lo publicado en estudios similares anteriores [136].

4.4.4. TRATAMIENTO FOTO-FENTON

Se llevó a cabo una serie de experimentos con foto-Fenton con luz UV (254 nm) a pH natural, en torno al neutro, para eliminar el grupo de CEs del efluente de agua residual (Reactor G). Se variaron tres parámetros para alcanzar el umbral de degradación del 80% para las 5 sustancias indicadoras. Éstos fueron: el caudal de agua residual que circula por el reactor (2-14 m³ h⁻¹), la concentración de H₂O₂ (20-50 mg L⁻¹) y la adición de Fe (III) (0-4 mg L⁻¹). El agua residual venía con un contenido en hierro total de 1,6 mg L⁻¹.

4.4.4.1. INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE HIERRO

Los experimentos se realizaron con o sin añadir hierro para el tratamiento (0, 2 o 4 mg L⁻¹) (Tabla 4.1, Exp. n° 69-79). Cuando se añadió hierro, no se encontró un gran aumento en la degradación de los CEs con respecto a los experimentos empleando sólo el hierro ya contenido en el agua (Tablas 4.23_a, 4.23_b). Por ejemplo, cuando se trabajó con un caudal de 2 m³ h⁻¹ (τ : 67 s) y 30 mg L⁻¹ de H₂O₂, la degradación global, para 0, 2 y 4 mg L⁻¹ de Fe³⁺ añadido, fue de 83, 83 y 84%, respectivamente. Para 4 m³ h⁻¹ y 30 mg L⁻¹ de H₂O₂, la degradación total para 0, 2 y 4 mg L⁻¹ de hierro Fe³⁺ añadido fue 74, 62 y 61% (Fig. 4.41).

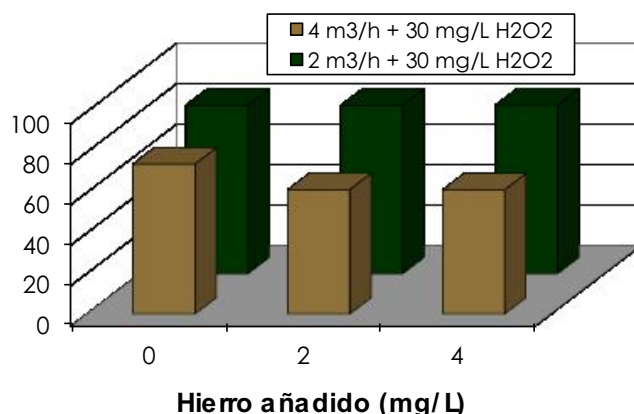


Fig. 4.41- Porcentaje de degradación global de CEs en efluente de ETAR, tras tratamiento foto-Fenton a pH natural, con distintas adiciones de Fe (III) (Vidy, mayo 2012, Reactor G)

Cuando se trabajó con menores concentraciones de H_2O_2 (20 mg L^{-1}), se observó un comportamiento similar, ya que se obtuvieron degradaciones menores al ir aumentando la concentración de hierro añadido. La explicación a este fenómeno puede estar en dos puntos: que la contribución del mecanismo $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$ sea muy alta, y que la distribución de la luz en el reactor juegue un papel preponderante. Al ir añadiendo hierro al proceso, se observó un destacado descenso en la intensidad de luz que alcanzaba la pared del reactor (donde había colocado un radiómetro, ver Figura 3.11), probablemente por la absorción de luz de complejos del hierro (Tablas 4.23_a, 4.23_b). Esta atenuación de la luz a lo largo del reactor hace que sea menor la velocidad de degradación de los CEs por fotólisis, $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$ y foto-Fenton. La contribución exclusiva del proceso $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$ en la formación de radicales hidroxilo no pudo ser cuantificada ya que el agua residual ya contenía hierro ($\sim 1,6 \text{ mg L}^{-1}$).

Como se ha comentado antes, el foto-Fenton suele alcanzar el máximo de eficacia a pHs algo por debajo de 3, ya que el Fe (III) tiende a precipitar por encima de este valor, formando oxihidróxidos amorfos de Fe (III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(s)$). En este estudio se mantuvo siempre el pH natural, en torno a 6-7. Así, la tendencia del hierro fue hacia la precipitación. Se observó que el hierro permanecía no disuelto tanto cuando no se añadía más del que traía el agua como cuando se hacía. Sólo en un experimento ($\text{UV} + 30 \text{ mg L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ mg L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$), se encontró algo de hierro disuelto, en muy baja cantidad ($0,20 \text{ mg L}^{-1}$). La degradación global encontrada fue de un 83%, que, comparada con los experimentos con el mismo tiempo de residencia, no muestra ninguna mejora con este hierro en la eliminación de CEs. Así, se puede concluir que con estas cantidades de hierro disuelto tan bajas no hay mejora en el proceso global de degradación.

Es posible que hubiera cierta contribución al proceso del foto-Fenton heterogéneo, donde óxidos de hierro pueden actuar como catalizadores. Ya en experiencias anteriores en laboratorio se observó una mejora en la degradación de los CEs al añadir hierro en forma de Fe_2O_3 . Esta contribución, sin embargo, pudo quedar oculta tras el hecho de que el aumento en la concentración de hierro en el reactor tenía también la desventaja de bajar la intensidad de la luz en su interior. Por ejemplo, trabajando a $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y 30 mg L^{-1} de H_2O_2 , el hecho de añadir 4 mg L^{-1} de hierro provocó una disminución en la transmisión de la luz en el reactor de un 62% con respecto a la no adición de este reactivo.

4.4.4.2. INFLUENCIA DE LOS TIEMPOS DE RESIDENCIA Y LA CONCENTRACIÓN DE H_2O_2

Como se observó que la degradación de los CEs no mejoraba con la adición de hierro al proceso, se centró la investigación en el tratamiento empleando sólo la contribución de la luz UV (254 nm) y el H_2O_2 (Tabla 4.1, Exp. nº 69,70,74-76,80-82). Con el propósito de encontrar las condiciones óptimas para la degradación, se variaron el tiempo de residencia (caudal de agua residual) y la concentración de H_2O_2 (Vidy, mayo-junio 2012, Reactor G) (Tablas 4.23_a, 4.23_b).

Trabajando a $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (τ : 67 s) con 20 o 30 mg L^{-1} de H_2O_2 , se alcanzaron degradaciones globales de un 83%, y para las 5 sustancias indicadoras de 92 y 96%, respectivamente, superando el umbral del 80%. La degradación observada resultó bastante alta, con 16 de las 21 sustancias encontradas en el efluente de la ETAR alcanzando degradaciones por encima del 80% (Fig. 4.42).

Aumentando el caudal hasta los $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y bajando por tanto el tiempo de residencia (τ : 33 s), se realizaron experimentos añadiendo 20 y 30 mg L^{-1} de H_2O_2 , las degradaciones globales alcanzadas en esta ocasión fueron de 72 y 74%, respectivamente. Las degradaciones variaron desde un 38 a un 99% para las distintas sustancias (agua W1). La eliminación para las 5 sustancias indicadoras fue de un 76 y un 78%. Se vio, por tanto, que, con este tiempo de residencia menor, las cantidades de H_2O_2 añadidas no resultaban suficientes para alcanzar la degradación perseguida del 80%.

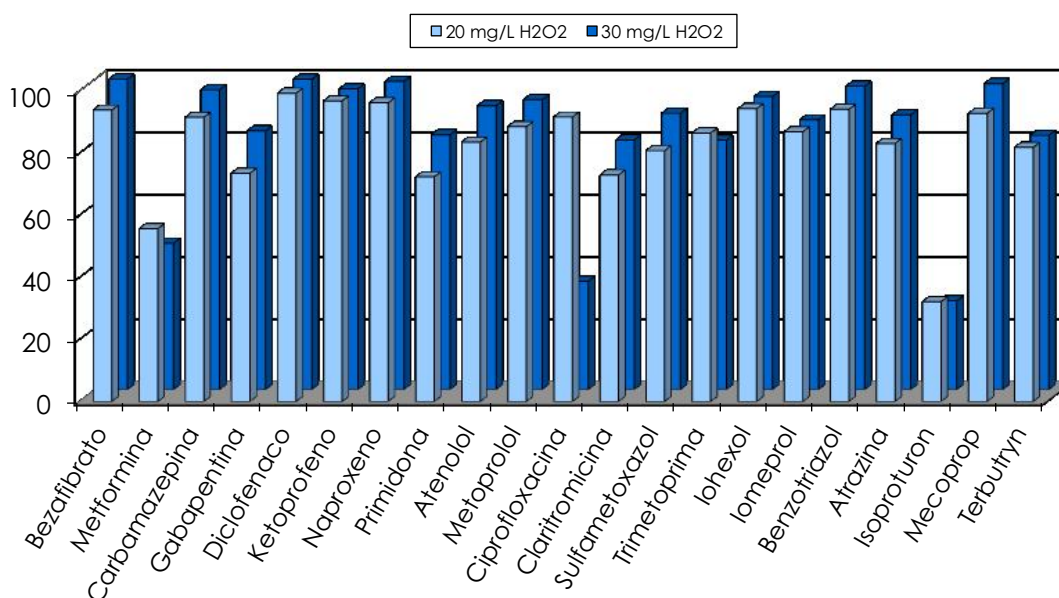


Fig. 4.42- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras tratamiento $\text{UV}_{254} + \text{H}_2\text{O}_2$ (254 nm), tiempo residencia: 67 s (Vidy, mayo 2012, Reactor G) (Tabla 4.1, Exp. nº 69,70)

Se testaron caudales aún mayores: $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ y 30 mg L^{-1} de H_2O_2 . Como era de esperar la degradación no llegó al 80%, quedándose en un valor global de 69% y para las 5 sustancias indicadoras en 77%.

También se probó con caudales superiores: $6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (τ : 22 s) y $14 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (τ : 10 s). La concentración de H_2O_2 también se aumentó, añadiendo 40 y 50 mg L^{-1} de H_2O_2 , respectivamente. La degradación global alcanzada en ambos casos fue de un 88%, y para las sustancias indicadoras de 94 y 95%, respectivamente. Por tanto, a pesar de trabajar con tiempos de residencia menores, la mayor concentración de peróxido de hidrógeno hizo que se pudiera

superar el umbral del 80% de degradación (Fig. 4.43). Entre 17 y 18 sustancias de las 21 encontradas inicialmente en el agua llegaron a degradaciones por encima del 80%.

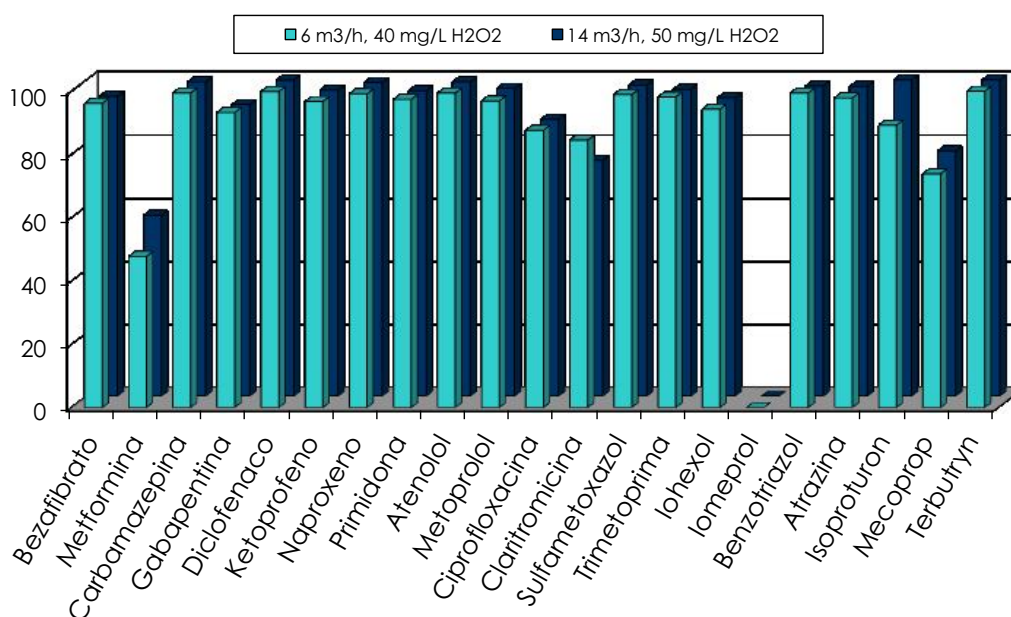


Fig. 4.43- Porcentaje de degradación de cada CE en efluente de ETAR, tras tratamiento UV₂₅₄ + H₂O₂ a bajos tiempos de residencia (Vidy, junio 2012, Reactor G) (Tabla 4.1, Exp. n° 81,82)

La tabla 4.24 resume los tratamientos UV+H₂O₂ evaluados cuyas condiciones permitieron alcanzar degradaciones por encima del 80% para las 5 sustancias indicadoras.

Tabla 4.24- Degradación media de las 5 sustancias indicadoras (carbamazepina, diclofenaco, sulfametoxazol, benzotriazol y mecoprop) para las distintas condiciones de operación analizadas; ✓: >80%
✗<80%

[H ₂ O ₂] (mg/L)	Caudal AARR (m ³ /h)				
	2	4	5	6	14
20	✓	✗			
30	✓	✓/✗	✗		
40				✓	
50					✓

Recurriendo a la literatura, se encontraron algunos artículos sobre la degradación de CEs en efluentes de ETAR a escala piloto por distintos POAs. Kim et al., (2009) [136] estudiaron la degradación de 41 fármacos por UV/H₂O₂ en una planta con una capacidad de tratamiento de 10 m³ día⁻¹. Se alcanzó una degradación del 90% tras tratar las aguas durante 5 minutos, empleando una concentración de H₂O₂ de 7,9 mg L⁻¹ y 3 lámparas de 65 W cada una (254 nm). En nuestro estudio, se encontró que con algo más de un minuto de tratamiento, con UV (254

nm) y 20 mg L^{-1} de H_2O_2 , la degradación media era de un 83%. Como se puede observar, los grados de eliminación son similares, siendo en nuestro caso algo más bajo, aunque también lo fue el tiempo de residencia (5 veces menor). En nuestro caso, se puede decir que se alcanzó una degradación bastante alta para el bajo tiempo de tratamiento. Esto fue así, porque el bajo tiempo se vio compensado por una mayor concentración de H_2O_2 (doble) y por una alta radiación, (haciendo uso de 5 lámparas de 150 W cada una) favoreciéndose una mayor generación de radicales hidroxilo.

Prieto-Rodríguez et al., (2013) [29] estudiaron la degradación de 66 CEs con tres técnicas diferentes: foto-Fenton solar (pH: 2,8), ozono y fotocatalisis solar con TiO_2 . Con el tratamiento de foto-Fenton, alcanzaron degradaciones del 90% tras 6,8 minutos, 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} y 60 mg L^{-1} de H_2O_2 (instalación solar con recirculación interna). El segundo tratamiento más eficaz encontrado fue la ozonización (instalación en discontinuo); con una dosis de O_3 de $0,69 \text{ g h}^{-1}$, alcanzaron una degradación del 90% en 20 minutos. La fotocatalisis solar necesitó de más de 7 horas de tratamiento, con 20 mg L^{-1} de TiO_2 , para llegar a una degradación mayor del 85% (instalación solar con recirculación interna).

En cuanto a la mineralización, se observó que para los experimentos en los que no se añadió más hierro del que tenía el agua, ésta varió desde 0 a un 22%. Para los experimentos en los que sí se añadió hierro, ésta llegó a valores de 6 a 40%. Como puede verse, se alcanzó algo más de mineralización en los casos en los que se añadió hierro al medio de reacción. Esto es debido probablemente a una generación más alta de radicales hidroxilo por el proceso foto-Fenton. Aún así, cabe destacar, que alcanzar altas mineralizaciones no era un objetivo de este estudio. Además, el carbono orgánico que suelen llevar los efluentes de ETARs, normalmente, viene dado por materia orgánica natural o productos de la oxidación biológica, no considerados como peligrosos.

4.4.4.3. COSTES DE OPERACIÓN

En vista de que se encontraron varias condiciones de operación que permitían alcanzar degradaciones por encima del 80%, se hizo un estudio en esta sección de los costes de operación asociados a los tratamientos con altos rendimientos (ver tabla 4.24).

Se consideraron para el estudio económico sólo los costes variables. Los costes se presentan en Francos suizos (CHF) y euros (€) por metro cúbico de agua residual tratada. Estos costes variables incluyen: electricidad, consumo de reactivos y posibles reemplazos de partes de la instalación. Los costes de electricidad cubren el bombeo de H_2O_2 , el bombeo del agua residual desde el decantador secundario hasta el reactor y la operación de las 5 lámparas. El reemplazo de posibles partes de la instalación incluye las partes de tiempo de vida corto y una estimación de cambio de una lámpara por mes.

La evaluación de los costes de operación se basó en los precios pagados en la ETAR de Vidy en 2010, por reactivos y electricidad. El coste de la electricidad fue de 0,20 CHF por kW-h, y para el H₂O₂ (35%) de 0,82 CHF por litro. El consumo total de bombas supuso 0,014 kWh por m³. Los reemplazos de piezas de la instalación se estimaron en 100 CHF por mes. El volumen total del reactor era de 37 L, con una potencia total de lámparas de 0,750 kW, más un 10% adicional para los aparatos eléctricos periféricos (total 0,825 kW).

La tabla 4.25 muestra los costes de operación variables por metro cúbico de efluente de agua residual tratado para todos los casos en los que se alcanzaron degradaciones de más de un 80%. Las condiciones más económicas correspondieron al tratamiento de un caudal de 14 m³ h⁻¹ (τ : 10 s) y una dosis de H₂O₂ de 50 mg L⁻¹ (recuérdese que la degradación fue de un 95% para las sustancias indicadoras). El segundo tratamiento más económico correspondía a un caudal de 6 m³ h⁻¹ (τ : 22 s) y una dosis de H₂O₂ de 40 mg L⁻¹ (degradación del 94%).

Tabla 4.25- Costes de operación por metro cúbico de agua residual para distintos tratamientos con degradaciones por encima del 80%

Caudal AARR m ³ /h	τ s	Dosis H ₂ O ₂ mg/L	H ₂ O ₂ CFH/m ³	Electricidad lámparas CHF/m ³	Electricidad bombas CHF/m ³	Reemplazos CHF/m ³	Coste total CHF/m ³	Coste total €/m ³
2	67	20	0,0469	0,0825	0,0028	0,0694	0,2016	0,1628
2	67	30	0,0703	0,0825	0,0028	0,0694	0,2250	0,1817
4	33	30	0,0703	0,0413	0,0028	0,0347	0,1491	0,1204
6	22	40	0,0937	0,0275	0,0028	0,0231	0,1472	0,1188
14	10	50	0,1171	0,0118	0,0028	0,0099	0,1416	0,1144

4.5. ESTUDIO DE RADIACIÓN EN SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS

4.5.1. INTRODUCCIÓN

Las actinometrías son métodos muy empleados en procesos fotoquímicos para conocer la radiación que penetra en los reactores. Se basan en la reacción de un determinado compuesto tras absorber luz en un rango de longitudes de onda concreto y conocido. La velocidad de reacción del actinómetro está directamente relacionada con la absorción fotónica. Para el caso de sistemas que emplean POAs activados por luz, las actinometrías se suelen desarrollar en el mismo fotorreactor con idénticas condiciones de operación, y así poder conocer la intensidad de la radiación a la que la solución está expuesta.

Existen muchas actinometrías [259], con gran cantidad de productos químicos y procedimientos distintos, donde se pueden medir flujos fotónicos para diversos rangos de longitudes de onda. Para este estudio, se seleccionó el o-nitrobenzaldehído (o-NB), principalmente por su absorción en el rango de 290 a 400 nm, acorde con la absorción del TiO_2 , además de resultar un proceso fácil y seguro de ejecutar. Atendiendo a la bibliografía, esta actinometría no es de las más estudiadas. Otras mejor ilustradas, como la del oxálico-uranilo o la del ferrioxalato, se descartaron por motivos de toxicidad, en el primer caso, o por la necesidad de ejecutarse en oscuridad bajo luz infrarroja, en el segundo caso.

Por tanto, se realizó un estudio de la actinometría basada en el o-nitrobenzaldehído (o-NB), con la finalidad de medir el flujo fotónico que entraba en un reactor fotocatalítico (Reactor A). Se buscaron en la bibliografía las metodologías existentes para llevar a cabo esta actinometría, ejecutando y comparando las dos encontradas en nuestro fotorreactor. Éstas se basaban en el seguimiento de dos parámetros distintos: pH o concentración de o-NB.

Además, se estudió la influencia de añadir TiO_2 en suspensión al reactor, con la finalidad de saber si se podría medir el flujo fotónico en el interior del mismo, teniendo el catalizador presente. Para caracterizar la radiación en un sistema TiO_2/UV , resulta básico computar el flujo fotónico que alcanza la disolución en el interior de un fotorreactor. En estos casos, pueden entrar en juego varios fenómenos: la transmisión, la reflexión, la refracción, el scattering o la absorción de la luz. La particularidad de este apartado residía en que el actinómetro es un compuesto orgánico y, por tanto, susceptible de degradarse no sólo por la acción directa de la luz sino también por fotocatálisis cuando el TiO_2 estuviera presente.

4.5.2. ACTINOMETRÍA DEL O-NITROBENZALDEHÍDO

La fotodegradación del o-NB ha sido estudiada por diversos autores [319-321], aceptándose en general que la foto-transformación del o-NB da lugar a la formación del ácido o-nitrosobenzoico (o-HNB). Éste ácido en disolución se desprotona rápidamente para dar el anión nitrosobenzoico (Fig. 4.44).

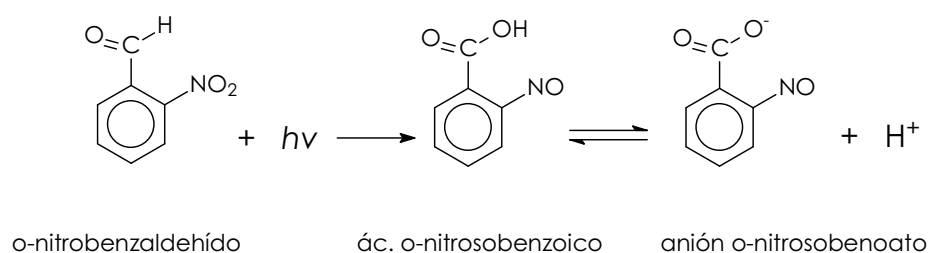


Fig. 4.44- Foto-transformación del o-NB

4.5.2.1. ACTINOMETRÍA O-NB BASADA EN EL PH

Esta actinometría del o-NB, basada en la medición del pH, se llevó a cabo adaptando el método descrito previamente por Allen et al., (2000) [269]. Para ello, se preparó una disolución de 1 L con o-NB 0,1 M, y añadiendo NaOH 0,0048 M, empleando como disolvente la mezcla agua/etanol al 50:50. Esta disolución se irradió mientras se recirculaba continuamente en la instalación (Reactor A).

Durante el transcurso de la actinometría, se hizo un seguimiento del pH de la solución actinométrica, tomando datos cada 5 minutos, o menos, del tanque reservorio. El tiempo cero se estableció en el momento de encender la lámpara. El punto final de la actinometría se determinó a partir de la gráfica de dpH/dt versus tiempo. Este seguimiento permitió conocer cuándo se había formado suficiente ácido proveniente de la fotólisis del o-NB para neutralizar todo el NaOH añadido, observándose en ese punto una caída brusca del pH. Así, se determinó el punto final de la actinometría a los 57 min (Fig. 4.45).

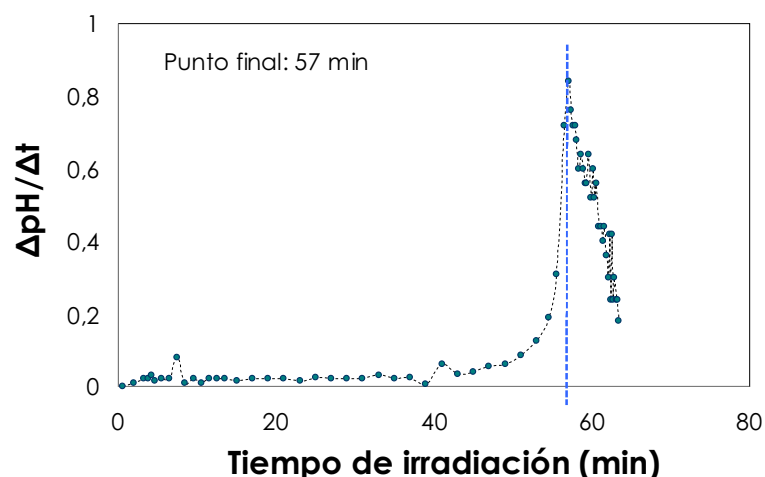


Fig. 4.45- Actinometría o-NB basada en la medición del pH (Reactor A)

En el punto final (57 min), el número de moles de $[H^+]$ formados es equivalente al número de moles de o-HNB, y al número de moles de o-NB consumidos. La actinometría del o-NB tiene un rendimiento cuántico (ϕ) de 0,5 en el rango de longitudes de onda de 290 a 400 nm. Así, para conocer el flujo fotónico, se empleó la ecuación (4.11), obteniéndose un valor de $2,81 \cdot 10^{-6}$ Einstein s^{-1} .

$$\frac{\text{moles de o - NB consumidos}}{\phi (\text{mol Einstein}^{-1}) \cdot \text{punto final (s)}} = 2,81 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein } s^{-1} \quad (4.11)$$

Este valor del flujo fotónico se convirtió a las unidades de $W m^{-2}$. Para ello, se calculó inicialmente la media ponderada de las longitudes de onda de la lámpara de Xe utilizada, resultando este valor medio de 369 nm (ec. 4.12).

$$\frac{\sum_{290nm}^{400nm} (\lambda_{nm})(Radiación_{Wm^{-2}})}{\sum_{290nm}^{400nm} Radiación_{Wm^{-2}}} \quad (4.12)$$

Se calculó a continuación la energía de un fotón de longitud de onda de 369 nm a través de la ecuación de Planck, obteniéndose un valor de $5,37 \cdot 10^{-19}$ J $foton^{-1}$ ($3,24 \cdot 10^5$ J Einstein $^{-1}$) (Ec. 4.13).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot s \cdot 2,99 \cdot 10^8 \text{ m} / s}{3,6887 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 5,37 \cdot 10^{-19} \text{ J} / \text{foton} \quad (4.13)$$

Conociendo la superficie irradiada del reactor (151 cm^2), el flujo lumínico incidente se calculó mediante la ec. (4.14), obteniéndose un valor de $60,2 \text{ W m}^{-2}$:

$$\frac{2,81 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein} / s \cdot 3,24 \cdot 10^5 \text{ J} / \text{Einstein}}{0,0151 \text{ m}^2} = 60,2 \text{ W} / \text{m}^2 \quad (4.14)$$

4.5.2.2. ACTINOMETRÍA BASADA EN LA CONCENTRACIÓN DE O-NB

Se llevó a cabo también la actinometría del o-NB, adaptando el método propuesto por Willet y Hites (2000) [270], en el que se hacía un seguimiento de la concentración del actinómetro para conocer el flujo fotónico. Para ello, se preparó una disolución de 1 L de o-NB ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M), en agua/etanol 50:50. Se cambió el disolvente original del estudio bibliográfico para repetir las condiciones empleadas en la actinometría basada en la lectura del pH. Esto fue posible ya que en esta actinometría el rendimiento cuántico es independiente del disolvente orgánico empleado [271].

Durante el proceso, se recogieron muestras del tanque reservorio cada 5 minutos una vez se encendió la lámpara (tiempo cero). Se analizaron las muestras con HPLC para seguir la concentración de o-NB. Se representó a continuación la concentración de o-NB en función del tiempo. Esta curva se adaptó a una cinética de orden cero en los primeros 10 minutos (~25% de degradación de o-NB). El flujo fotónico incidente (I_o) se calculó entonces a partir de la ecuación (4.15):

$$I_o = \frac{d[o - NB]}{dt} \left(\frac{1}{\phi} \right) \left(\frac{1}{1 - 10^{-\varepsilon b [o - NB]_o}} \right) \quad (4.15)$$

Para el cálculo, se supuso que el valor de $\frac{d[o - NB]}{dt}$ era prácticamente el valor de la constante cinética de orden cero ($6,358 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ s⁻¹), obtenida del ajuste de la concentración de o-NB en función del tiempo. ϕ es el rendimiento cuántico (0,5 mol Einstein⁻¹ (290-400 nm)), ε la absorptividad molar (128,6 L mol⁻¹ cm⁻¹) para la longitud media de la lámpara (369 nm) y b el camino recorrido por la luz en el interior del reactor (2,11 cm).

Se obtuvo un valor para el flujo fotónico incidente de $2,68 \cdot 10^{-6}$ Einstein s⁻¹. Se calculó también el flujo de luz en W m⁻², según los pasos explicados en el apartado anterior, alcanzándose un valor de 57,7 W m⁻².

Se observó una variación bastante pequeña entre las dos metodologías empleadas (seguimiento de pH o de la concentración de o-NB) para el cálculo del flujo fotónico, las diferencias entre los valores finales fue de un 5%.

4.5.3. EFECTO DE LA PRESENCIA DE TiO₂ EN LA ACTINOMETRÍA O-NB

Se llevaron a cabo experimentos con el objetivo de identificar qué influencia tendría la presencia de TiO₂ en suspensión en la disolución, durante la ejecución de la actinometría de o-NB.

Se perseguían principalmente dos propósitos: (i) conocer el efecto que producía la presencia de partículas de TiO_2 en el medio, con posibles fenómenos de absorción y apantallamiento y scattering de la luz y (ii) conocer si el actinómetro, o-NB, sufría reacciones paralelas de fotocatalisis. Con estos datos, se puede hacer una primera evaluación de la luz que absorbe el actinómetro en un sistema fotocatalítico en presencia de partículas de TiO_2 .

Teniendo en cuenta que tanto el o-NB como su producto de la fotólisis, el o-HNB, podrían sufrir fotocatalisis con el TiO_2 presente, las actinometrías en este apartado se llevaron a cabo siempre haciendo seguimiento de la concentración del o-NB y no por el pH.

4.5.3.1. EFECTO DE LA PRESENCIA DE TiO_2 SOBRE EL FLUJO FOTÓNICO

Se añadieron $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 a la disolución actinométrica. Se irradió la solución durante 45 min, y se tomaron muestras periódicamente para llevar a cabo el seguimiento de la concentración del o-NB mediante HPLC.

Se representó la concentración de o-NB frente al tiempo (Fig. 4.46). Se ajustó a una cinética de orden cero en los primeros 15 minutos (~25% de degradación del o-NB). Con el valor de la constante cinética se calculó el flujo fotónico aparente, llegando a un valor de $1,68 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ ($36,1 \text{ W m}^{-2}$).

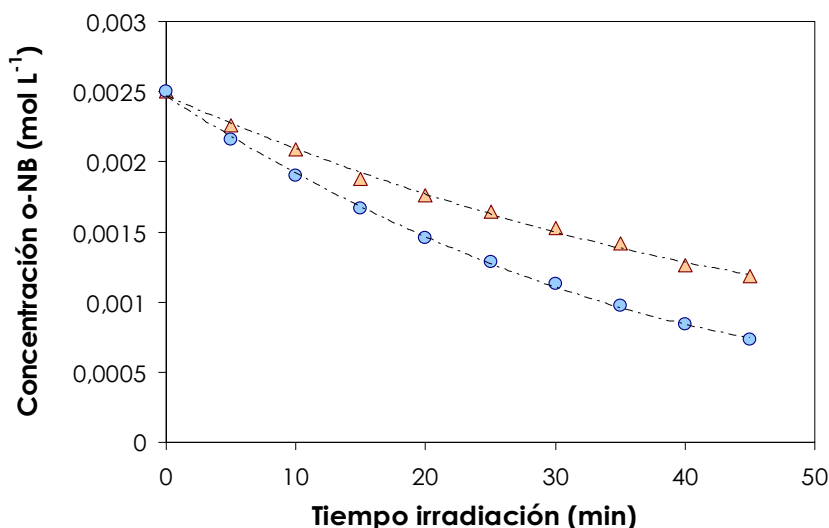


Fig. 4.46-Variación de la concentración de o-NB con el tiempo de irradiación. Δ : con TiO_2 , o: sin TiO_2 (Reactor A)

Observando la Fig. 4.46, se ve que el o-NB se degrada más lentamente cuando hay TiO_2 presente. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que el TiO_2 absorbía parte de la luz y apantallaba otra porción de la misma, y por ello había menos radiación disponible para la fotólisis del o-NB. El flujo fotónico aparente bajó desde un valor de $2,68 \cdot 10^{-6}$ a $1,68 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ al añadir el catalizador, decrecimiento del 38%.

A continuación, para asegurar que la diferencia en el flujo fotónico era debida solamente a las interacciones del TiO_2 con la luz por absorción o *scattering*, se evaluó la posibilidad de que tuvieran lugar reacciones fotocatalíticas del o-NB paralelamente.

4.5.3.2. EVALUACIÓN DE POSIBLES REACCIONES FOTOCATALÍTICAS DEL o-NB - CROMATOGRAMAS

Para conocer si el o-NB estaba sufriendo fotocatalisis, además de fotólisis, se hizo un seguimiento por HPLC a lo largo de las actinometrías, con y sin TiO_2 en suspensión. En la actinometría sin TiO_2 , los cromatogramas mostraron que los picos correspondientes al o-NB (con máximos de absorción en 220 y 260 nm) iban decreciendo con el tiempo de irradiación. A su vez, aparecieron nuevos picos, que iban aumentando a lo largo de la actinometría, con máximos de absorción en 280 y 310 nm, picos correspondientes a la formación del producto de la fotólisis: el o-HNB [322].

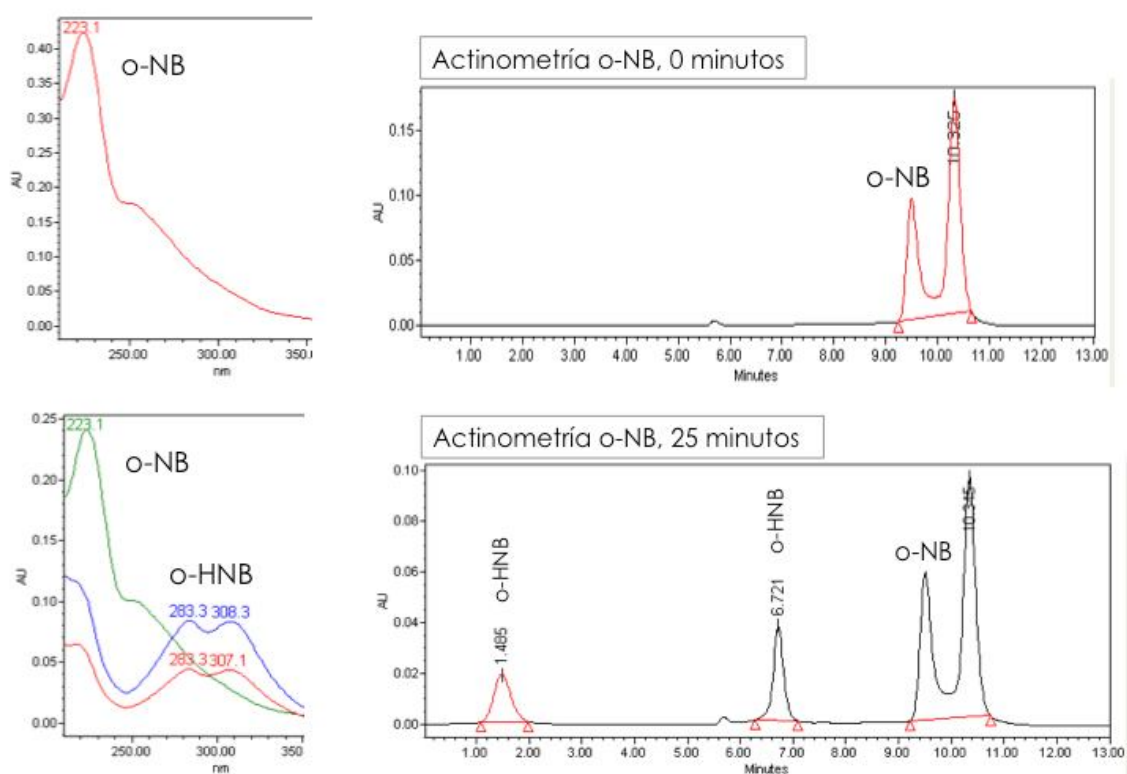


Fig. 4.47- Cromatogramas HPLC de la actinometría con o-NB, a 0 y 25 min. Picos correspondientes al o-NB y el o-HNB. A la izquierda: absorbancias UV para cada pico, a la derecha: picos cromatográficos

Una vez que se añadieron a la disolución actinométrica $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 (Fig. 4.47), de nuevo se apreció una disminución en los picos correspondientes al o-NB, mientras que los del o-HNB también fueron incrementando con el tiempo. Sin embargo, este aumento fue menos notable

que cuando no se tenía catalizador en disolución. Además, en este caso aparecieron dos picos nuevos que se relacionaron con algún proceso fotocatalítico que se estuviera produciendo en el medio de reacción. Estos picos tenían máximos de absorción en 217 y 326 nm, y fueron aumentando con el tiempo de irradiación (Fig. 4.48). Se asumió, por tanto, que algún compuesto en disolución estaba sufriendo fotocatalisis. El siguiente paso fue discernir si era el o-NB este compuesto.

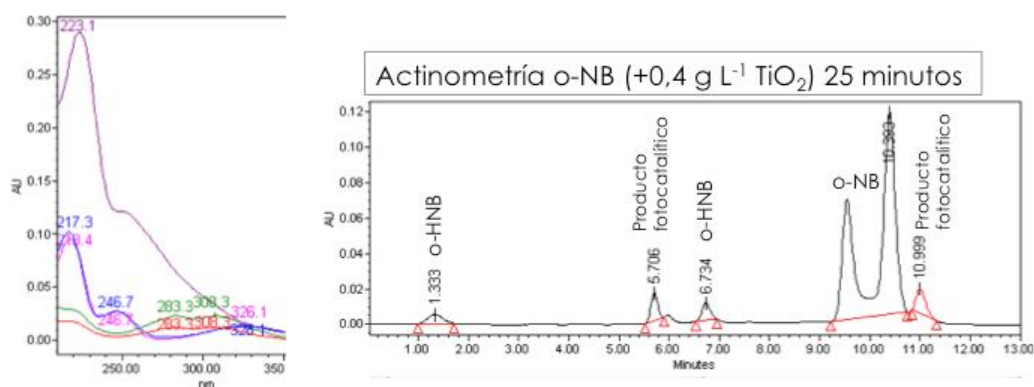


Fig. 4.48- Cromatograma HPLC de la actinometría con o-NB añadiendo $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , a 25 min. Picos correspondientes al o-NB, el o-HNB y el productos fotocatalítico. A la izquierda: absorbancias UV para cada pico, a la derecha: picos cromatográficos

4.5.3.3. EVALUACIÓN DE POSIBLES REACCIONES FOTOCATALÍTICAS DEL O-NB – ATRAPADORES (SCAVENGERS)

Para conocer algo más de la posibilidad de que el o-NB estuviese sufriendo fotocatalisis durante la actinometría con el TiO_2 , se añadieron distintos atrapadores (scavengers) de especies reactivas al medio, para así poder paralizar los potenciales caminos de reacción del o-NB generados por los posibles procesos de fotocatalisis con TiO_2 .

Los experimentos se llevaron a cabo añadiendo $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 a la disolución de $0,0025 \text{ M}$ de o-NB y una cantidad adecuada de atrapador de distintas especies reactivas. Éstos fueron: oxígeno (saturación con aire burbujeado), p-benzoquinona ($0,027 \text{ g L}^{-1}$, relación molar 1:10 para BQ:o-NB), terc-butanol (60 y 150 mL L^{-1}) y ácido fórmico (1 y 2 g L^{-1} , y 1 g L^{-1} combinado con 150 mL L^{-1} de tBOH).

Como se ha comentado en apartados anteriores, el oxígeno es un secuestrante de electrones, empleado para inhibir la recombinación de los pares e^-/h^+ . La BQ bloquea la participación de los radicales $\text{O}_2^{\bullet-}$ en la degradación del compuesto orgánico. Como secuestrante del radical hidroxilo se empleó el tBOH y se añadió AcF como secuestrante de los huecos h^+ . Por tanto, cada uno de estos scavengers bloqueaba un posible camino de destrucción del o-NB originado por vía fotocatalítica (TiO_2).

En la figura 4.49 se puede observar la degradación del o-NB durante el tiempo de irradiación en la actinometría, al añadir las distintas dosis de atrapadores de especies reactivas.

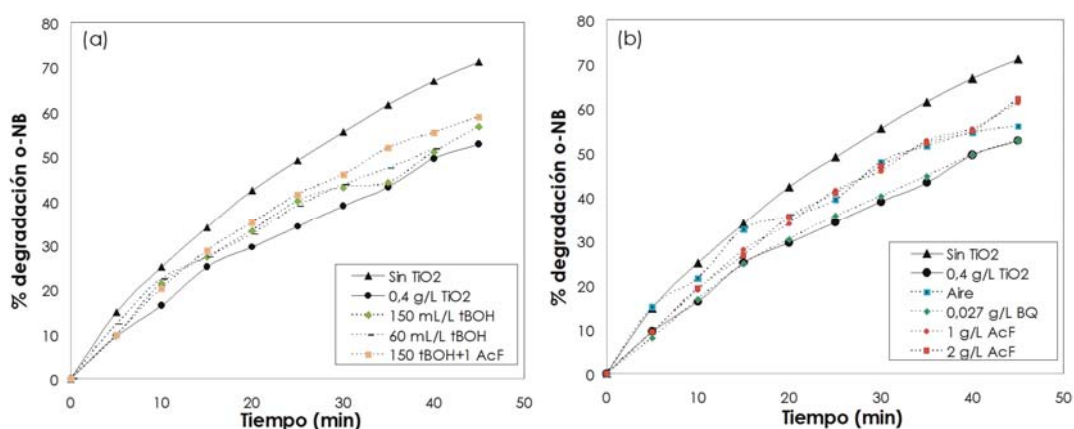


Fig. 4.49- Actinometrías del o-NB, sin TiO₂, y con TiO₂ + diferentes dosis de atrapadores de especies reactivas (Reactor A)

Los experimentos en los que se añadieron los atrapadores al sistema actinométrico con TiO₂ mostraron tendencias muy similares. Las curvas se acercaron mucho al perfil obtenido al añadir sólo TiO₂, con degradaciones ligeramente más altas. De alguna forma, por tanto, los atrapadores de especies reactivas realzaron el consumo de o-NB con el tiempo. La finalidad de esta tanda de experimentos era discernir si el o-NB estaba sufriendo fotocatalisis además de la fotólisis. Si alguno de los atrapadores hubiese bloqueado un posible camino de reacción fotocatalítico, lo que se habría observado sería una menor degradación del o-NB con el tiempo, sin embargo esto no sucedió. Así, se dedujo que el actinómetro no estaba siendo consumido por fotocatalisis al añadir TiO₂ al sistema actinométrico.

Para esclarecer la aparición de nuevos compuestos en los cromatogramas del HPLC al añadir el catalizador al sistema actinométrico, se realizaron nuevos experimentos.

4.5.3.4. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS EN LA ACTINOMETRÍA O-NB CON TiO₂

En este apartado se trató de aclarar la aparición de picos desconocidos (en 217 y 326 nm) en los cromatogramas, asociados a la adición de TiO₂ al sistema actinométrico. Para ello, se preparó una disolución de 1 L de o-NB al 0,025 M, sin catalizador, y se irradió durante 3 horas hasta asegurar la total conversión del o-NB a su producto fotolítico, el o-HNB. En ese momento, se añadieron a la disolución de o-HNB 0,4 g L⁻¹ de TiO₂, y se continuó irradiando durante una hora más (Fig. 4.50).

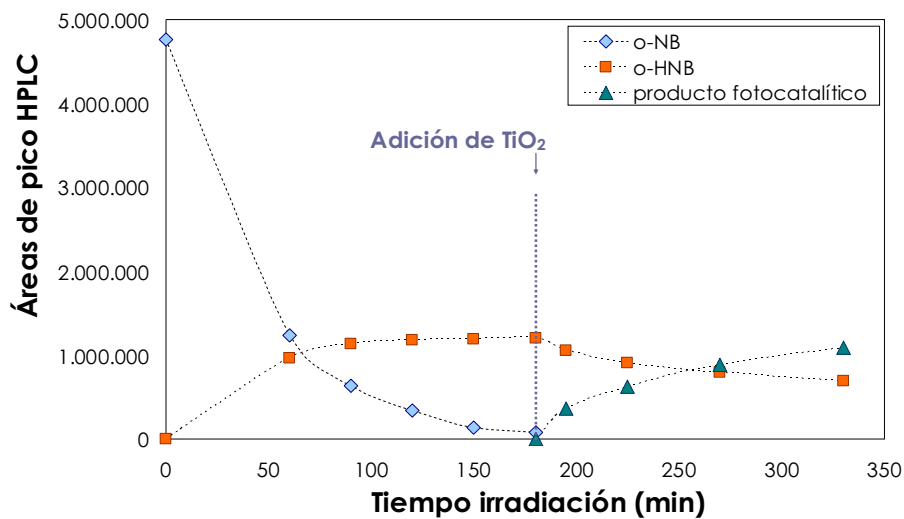


Fig. 4.50- Actinometría de o-NB durante 3 horas, seguida de la adición de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 y 1 hora de irradiación (Reactor A)

Como se puede observar, durante las tres primeras horas de irradiación, todo el o-NB se convirtió al o-HNB. A partir de este punto, al añadir el TiO_2 a la disolución, se vio una disminución constante en la concentración del o-HNB durante la hora siguiente de irradiación. A su vez, apareció el pico correspondiente al producto fotocatalítico y su concentración fue en aumento constante. Observando estos resultados, y los mostrados en apartados anteriores, se dedujo que era el o-HNB el compuesto que estaba sufriendo fotocátalisis y no el o-NB.

Por lo tanto, se pudo asumir que la actinometría del o-NB, medida a través de la concentración de actinómetro, se puede emplear para medir flujos fotónicos en fotoreactores con TiO_2 presente, ya que el actinómetro sólo sufrirá fotólisis y no fotocátalisis.



Conclusiones y Recomendaciones

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

Primer bloque del trabajo: tratamiento del fármaco propranolol mediante fotólisis directa, fotocátalisis y foto-Fenton.

Fotólisis directa:

Se observó alta degradación del PRO por fotólisis directa cuando se emplearon fotorreactores de cuarzo (lámpara Xe: 72%, solar: 77% en 240 min). Sin embargo, la mineralización obtenida (lámpara Xe: 2%, solar: 7% en 240 min) resultó pobre.

Fotocátalisis (laboratorio):

La fotocátalisis resultó efectiva para la eliminación del PRO, dando además altos índices de mineralización y oxidación (en 360 min: 99% degradación, 58% mineralización, 66% oxidación).

La degradación del PRO aumentaba al aumentar la concentración de TiO_2 , hasta una concentración óptima de 0,4 g L⁻¹.

Tras 6 horas de tratamiento fotocatalítico, la disolución acuosa de PRO ya era biodegradable.

La toxicidad de la muestra aumentó en las primeras horas de proceso, para bajar sólo tras el tratamiento completo de 6 h, debido posiblemente a la presencia de intermedios de reacción que tardan en degradarse.

Con la ayuda de compuestos atrapadores de las especies reactivas del oxígeno, se determinó que la descomposición del PRO era debida principalmente al ataque de los radicales hidroxilo. El análisis de los intermedios de reacción indicó que la oxidación del PRO tenía lugar a través de la hidroxilación de uno de los anillos aromáticos o del grupo amino, además de por la ruptura de la molécula.

Cuando el PRO se disolvió en un efluente de ETAR, la degradación disminuyó en un 36% y la mineralización en un 66%, indicando interferencia de la MOD.

Fotocatálisis solar (planta piloto):

La fotocátalisis solar, con CPCs, resultó eficaz para la degradación del PRO. Comparando la instalación solar y la de laboratorio (lámpara de Xe), en función de la radiación implicada, se encontró que la velocidad de degradación del PRO era 1,3~1,7 veces mayor en el laboratorio.

La biodegradabilidad aumentó escasamente con los tiempos de tratamiento empleados.

Foto-Fenton:

El tratamiento por foto-Fenton (pH 3) necesitaba menos tiempo para la degradación del PRO que la fotocátalisis. El estudio se realizó siguiendo un diseño factorial de 2^3 , donde los factores a considerar fueron las concentraciones de PRO (25/100 mg L⁻¹), H₂O₂ (28/56 mg L⁻¹) y Fe²⁺ (1/5 mg L⁻¹). Las respuestas a evaluar fueron la degradación del PRO y la mineralización.

La concentración inicial de PRO fue el factor que tuvo más influencia sobre la degradación, seguido de la concentración de hierro. Los estudios cinéticos mostraron degradaciones del orden de 3~6 veces más rápidas para la menor concentración de PRO.

Las interacciones más altas entre dos factores, en la eliminación del PRO, fueron H₂O₂xPRO y FexPRO, sobre todo cuando el tercer factor se mantenía en su valor mínimo.

Cuando se tomó la mineralización obtenida como respuesta, ninguno de los tres factores tenía un peso especialmente destacado, siendo el orden de impacto: [Fe]>[H₂O₂]>[PRO]. Las interacciones entre dos o los tres factores tampoco resultaron muy destacables para esta respuesta.

Segundo bloque del trabajo: degradación de un grupo de CEs (~30 compuestos) encontrados en el efluente de una ETAR.

Fotólisis:

La fotólisis del grupo de CEs empleando radiación UV a 254 nm dio lugar a una degradación global de un 44% en 10 min de tratamiento, aunque algunos de los CEs no mostraron ningún cambio tras la irradiación (como los antibióticos azitromicina y claritromicina). La degradación de los CEs se debió probablemente a la acción de la fotólisis directa y de la indirecta, dada la presencia de fotosensibilizadores.

Fenton (pH neutro):

El proceso de Fenton no mostró degradaciones especialmente altas del conjunto de CEs, con una media de un 30% tras 30 minutos. Sólo se alcanzó una degradación total para uno (norfloxacina) de los 30 compuestos analizados.

UV/H₂O₂ y foto-Fenton (pH neutro):

Estas dos técnicas se estudiaron al mismo tiempo, porque las aguas residuales empleadas ya contenían hierro, por lo tanto, los experimentos de UV/H₂O₂ eran también de foto-Fenton. Con las cantidades de hierro que llevaba el efluente de agua residual ($\leq 1,5 \text{ mg L}^{-1}$), no había necesidad de añadir más hierro al agua tratada con UV+H₂O₂, ya que la eficacia no se veía prácticamente mejorada.

El tratamiento por foto-Fenton a pH neutro, sin acidificar, llevó a una degradación media de más del 85% tras sólo 5 minutos, empleando el hierro presente en el agua y 30 mg L⁻¹ de H₂O₂. Esto aumenta las posibilidades de aplicar este tratamiento a escala real, eliminando la necesidad de acidificar grandes cantidades de agua, además de su posterior neutralización.

Sólo un 10% del hierro que se añadía al agua lograba disolverse al pH de trabajo. Ello explicaría las pocas diferencias observadas al trabajar con el hierro presente en el agua o con el hierro añadido. Sin embargo, la mineralización fue algo superior al añadir hierro, así como el consumo de H₂O₂.

La reacción de foto-Fenton podía ser igualmente activada con Fe²⁺ o Fe³⁺, alcanzándose la misma degradación (90%) tras 30 minutos de tratamiento.

La adición de hierro en forma de un óxido no soluble en agua, el Fe₂O₃, mejoraba la eficacia de degradación de los CEs. Esto podría indicar que parte del hierro no disuelto en el agua contribuiría al mecanismo global de degradación de los CEs por foto-Fenton heterogéneo, que permite trabajar a pHs más elevados, como es el caso.

La adición de oxígeno borboteado al reactor mejoró la degradación de prácticamente todos los compuestos.

Trabajando a las diferentes temperaturas a las que se podría encontrar un agua residual a lo largo del año (12, 17 y 22 °C), se demostró que la temperatura no influía sobre la eficacia del tratamiento.

El uso de un simulador solar, en lugar de la radiación UV₂₅₄, mostró cierta degradación de los CEs por foto-Fenton a pH neutro, pero la eficacia fue bastante inferior (46% tras 90 minutos).

A pesar de la elevada concentración (~2.000 veces superior a la suma de CEs) de la MOD en el agua residual, su presencia no repercutió prácticamente en la degradación de los CEs. Es posible que incluso ayudara a la degradación por la presencia de fotosensibilizadores o manteniendo parte del hierro en disolución por medio de complejantes.

Planta piloto. UV/H₂O₂ y foto-Fenton (pH neutro):

Se alcanzaron degradaciones superiores al 80% con tiempos de residencia muy bajos empleando sólo UV, H₂O₂ y el hierro presente en el agua. Para el menor tiempo de residencia (10 s), se alcanzó una degradación del 88%.

Con todos los tiempos de residencia probados (10 a 67 s) y una concentración de H₂O₂ inferior a 50 mg L⁻¹, se alcanzó la calidad de las aguas propuestas por la FOEN (Suiza), es decir, la eliminación de al menos el 80% de cinco sustancias indicadoras (carbamazepina, diclofenaco, sulfametoxazol, benzotriazol y mecoprop).

Se evaluaron los costes de operación y se encontró que el tratamiento más económico correspondía a la adición de 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ y un tiempo de residencia de 10 s, con una conversión del 95% para las 5 sustancias indicadoras (costes variables de operación 0,11 € m⁻³).

La adición de hierro no mejoró la eficacia del tratamiento, dado que la cantidad de hierro que se disolvía y podía contribuir al foto-Fenton homogéneo era muy baja, además de disminuir considerablemente la transmisión de la luz en el reactor.

La fotólisis (directa y/o indirecta), con luz UV a 254 nm, condujo a una eliminación de los contaminantes del 25%.

Ultrasonido y ultrasonido combinado:

La degradación del grupo de CEs por US fue de un 73% tras 90 minutos de tratamiento, valor relativamente alto, aunque inferior al obtenido con foto-Fenton

Los compuestos con menores solubilidades en agua y mayores constantes de Henry obtuvieron las mejores degradaciones, al ser más susceptibles de ser eliminados en las burbujas de cavitación.

Empleando US/UV, la degradación aumentó hasta un 95% en 90 minutos. La adición de hierro no mostró mejoría en la degradación.

Último bloque del trabajo: estudio de la radiación en un sistema fotocatalítico empleando actinometrías.

Se determinó la radiación que entraba en el reactor utilizando la actinometría basada en la degradación del o-nitrobenzaldehído (o-NB), siguiendo la evolución del pH o de la concentración de o-NB, obteniéndose valores para el flujo fotónico muy cercanos: $2,81 \mu\text{Einstein s}^{-1}$ y $2,68 \mu\text{Einstein s}^{-1}$, respectivamente.

Se ha demostrado que la actinometría del o-NB (con seguimiento de la [o-NB]) puede ser empleada en presencia de TiO_2 en suspensión para hacer medidas de radiación dentro del reactor. Se pudo comprobar que el o-NB no se degradaba fotocatalíticamente (por el TiO_2) sino sólo por el proceso normal de la actinometría. Por tanto, esta actinometría puede resultar interesante para futuros estudios de la absorción de radiación por el TiO_2 y modelizaciones en sistemas fotocatalíticos.

5.2. RECOMENDACIONES

- Sería recomendable estudiar la degradación del propranolol en aguas reales y a más bajas concentraciones.
- Resultaría interesante el estudio de POAs en planta piloto, o incluso a mayor escala, para la eliminación de un grupo más amplio de fármacos encontrados en efluentes de hospitales o industrias farmacéuticas.
- A la hora de plantear la fotocatalisis como tecnología competitiva a gran escala, resultaría interesante investigar con nuevos catalizadores que amplíen el rango de absorción de luz, aumenten el rendimiento del proceso y acorten los tiempos de tratamiento.
- Sería interesante complementar los estudios en planta piloto con varios tests de toxicidad, para conocer si los tiempos de tratamiento son suficientes y no se está parando el proceso en puntos donde los intermedios puedan resultar más tóxicos que los compuestos originales.
- Sería aconsejable realizar un estudio económico exhaustivo de los costes asociados al uso de diferentes POAs, como tratamientos complementarios en las ETARs, para la eliminación de contaminantes emergentes.
- Dado el nivel actual del conocimiento, tanto en fotocatalisis como en los distintos POAs en general, sería interesante empezar a trabajar en la línea de relacionar posibles tratamientos con las estructuras de los contaminantes a tratar.



Bibliografía

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] USGS, El ciclo del agua. 2013.
- [2] T. OKI, The Hydrologic Cycles and Global Circulation. 2013 (2005).
- [3] M. Petrović, S. Gonzalez, D. Barceló, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 685-696.
- [4] UNEP, Fresh Water for the future. 2013 (2012).
- [5] OMS, Water pollution control: A guide to the use of water quality management principles. 2013 (1997).
- [6] E.A. Murphy, G.B. Post, B.T. Buckley, R.L. Lippincott, M.G. Robson, Future challenges to protecting public health from drinking-water contaminants, *Annual Review of Public Health.* 33 (2012) 209-224.
- [7] S.D. Richardson, Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry.* 22 (2003) 666-684.
- [8] N.S. Thomaidis, A.G. Asimakopoulos, A.A. Bletsou, Emerging contaminants: A tutorial mini-review, *Global Nest Journal.* 14 (2012) 72-79.
- [9] S.D. Richardson, T.A. Ternes, Water analysis: Emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.* 83 (2011) 4616-4648.
- [10] M.J.M. Wells, A. Morse, K.Y. Bell, M.-. Pellegrin, L.J. Fono, Emerging pollutants, *Water Environ. Res.* 81 (2009) 2211-2254.
- [11] A. Kot-Wasik, J. Debska, J. Namieśnik, Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry.* 26 (2007) 557-568.
- [12] A. Pal, K.Y.H. Gin, A.Y.-. Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 6062-6069.
- [13] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Res.* 44 (2010) 578-588.
- [14] L.J. Standley, R.A. Rudel, C.H. Swartz, K.R. Atfield, J. Christian, M. Erickson, J.G. Brody, Wastewater-contaminated groundwater as a source of endogenous hormones and pharmaceuticals to surface water ecosystems, *Environmental Toxicology and Chemistry.* 27 (2008) 2457-2468.
- [15] A.S. Stasinakis, Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion, *Bioresour. Technol.* 121 (2012) 432-440.
- [16] S. Terzić, I. Senta, M. Ahel, M. Gros, M. Petrović, D. Barcelo, J. Müller, T. Knepper, I. Martí, F. Ventura, P. Jovančić, D. Jabučar, Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region, *Sci. Total Environ.* 399 (2008) 66-77.
- [17] T.A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.* 32 (1998) 3245-3260.
- [18] A.L. Batt, M.S. Kostich, J.M. Lazorchak, Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC-MS/MS, *Anal. Chem.* 80 (2008) 5021-5030.
- [19] R. Andreozzi, R. Marotta, N. Paxéus, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere.* 50 (2003) 1319-1330.
- [20] L.H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 45-95.
- [21] M. Kuster, M.J. López de Alda, M.D. Hernando, M. Petrovic, J. Martín-Alonso, D. Barceló, Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain), *Journal of Hydrology.* 358 (2008) 112-123.
- [22] S.D. Richardson, M.J. Plewa, E.D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini, Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, *Mutation Research - Reviews in Mutation Research.* 636 (2007) 178-242.
- [23] M. Farré, D. Barceló, D. Barceló, Analysis of emerging contaminants in food, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (2013).
- [24] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 631-642.
- [25] D. Vogna, R. Marotta, R. Andreozzi, A. Napolitano, M. D'Ischia, Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine, *Chemosphere.* 54 (2004) 497-505.
- [26] P. Calza, V.A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti, T. Albanis, Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental.* 67 (2006) 197-205.
- [27] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4141-4166.
- [28] R.F. Dantas, M. Canterino, R. Marotta, C. Sans, S. Esplugas, R. Andreozzi, Bezafibrate removal by means of ozonation: Primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment, *Water Res.* 41 (2007) 2525-2532.
- [29] L. Prieto-Rodríguez, I. Oller, N. Klamerth, A. Agüera, E.M. Rodríguez, S. Malato, Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents, *Water Res.* 47 (2013) 1521-1528.

- [30] B. Hoeger, B. Köllner, D.R. Dietrich, B. Hitzfeld, Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*), *Aquatic Toxicology*. 75 (2005) 53-64.
- [31] C. Carlsson, A.-. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, T. Kühler, Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?. Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients, *Sci. Total Environ.* 364 (2006) 67-87.
- [32] F. Pomati, S. Castiglioni, E. Zuccato, R. Fanelli, D. Vigetti, C. Rossetti, D. Calamari, Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells, *Environmental Science and Technology*. 40 (2006) 2442-2447.
- [33] Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P.-. Kim, J. Park, Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea, *Environ. Int.* 33 (2007) 370-375.
- [34] A.S. Kolok, D.D. Snow, S. Kohno, M.K. Sellin, L.J. Guillette Jr., Occurrence and biological effect of exogenous steroids in the Elkhorn River, Nebraska, USA, *Sci. Total Environ.* 388 (2007) 104-115.
- [35] A. Lyssimachou, A. Arukwe, Alteration of brain and interrenal StAR protein, P450_{scc}, and Cyp11 β mRNA levels in Atlantic salmon after nominal waterborne exposure to the synthetic pharmaceutical estrogen ethynylestradiol, *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues*. 70 (2007) 606-613.
- [36] H.-. Lai, J.-. Hou, C.-. Su, C.-. Chen, Effects of chloramphenicol, florfenicol, and thiamphenicol on growth of algae *Chlorella pyrenoidosa*, *Isochrysis galbana*, and *Tetraselmis chui*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72 (2009) 329-334.
- [37] H. Sanderson, R.A. Brain, D.J. Johnson, C.J. Wilson, K.R. Solomon, Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: Antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones, *Toxicology*. 203 (2004) 27-40.
- [38] M. Isidori, M. Bellotta, M. Cangiano, A. Parrella, Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Environ. Int.* 35 (2009) 826-829.
- [39] World Health Organization, Pharmaceuticals in drinking-water, http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2012/pharmaceuticals/en/index.html ed., World Health Organization, 2012.
- [40] N. De la Cruz, J. Giménez, S. Esplugas, D. Grandjean, L.F. De Alencastro, C. Pulgarín, Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, *Water Res.* 46 (2012) 1947-1957.
- [41] S. Vilhunen, M. Sillanpää, Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: A mini-review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 9 (2010) 323-330.
- [42] N. Ratola, A. Cincinelli, A. Alves, A. Katsoyiannis, Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review, *J. Hazard. Mater.* 239-240 (2012) 1-18.
- [43] D. Fatta-Kassinos, S. Meric, A. Nikolaou, Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 251-275.
- [44] C.M. Coetsier, S. Spinelli, L. Lin, B. Roig, E. Touraud, Discharge of pharmaceutical products (PPs) through a conventional biological sewage treatment plant: MECs vs PECs?, *Environ. Int.* 35 (2009) 787-792.
- [45] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*. 238 (2009) 229-246.
- [46] M. Maurer, B.I. Escher, P. Richle, C. Schaffner, A.C. Alder, Elimination of β -blockers in sewage treatment plants, *Water Res.* 41 (2007) 1614-1622.
- [47] M.D. Celiz, J. Tso, D.S. Aga, Pharmaceutical metabolites in the environment: Analytical challenges and ecological risks, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 28 (2009) 2473-2484.
- [48] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*, *Aquatic Toxicol.* 76 (2006) 122-159.
- [49] Biblioteca Nacional de Medicina de EE.UU., Medline Plus. 2013.
- [50] J. Marfín, D. Camacho-Muñoz, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Monitoring of pharmaceutically active compounds on the Guadalquivir River basin (Spain): Occurrence and risk assessment, *J. Environ. Monit.* 13 (2011) 2042-2049.
- [51] D. Camacho-Muñoz, J. Marfín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Occurrence, temporal evolution and risk assessment of pharmaceutically active compounds in Doñana Park (Spain), *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 602-608.
- [52] V. Gabet-Giraud, C. Miège, J.M. Choubert, S.M. Ruel, M. Coquery, Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 4257-4269.
- [53] M. Gros, M. Petrović, D. Barceló, Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters, *Talanta*. 70 (2006) 678-690.
- [54] Z. Zhang, A. Hibberd, J.L. Zhou, Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling, *Anal. Chim. Acta.* 607 (2008) 37-44.
- [55] C. Fernández, M. González-Doncel, J. Pro, G. Carbonell, J.V. Tarazona, Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 543-551.
- [56] A. Ginebreda, I. Muñoz, M.L. de Alda, R. Brix, J. López-Doval, D. Barceló, Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain), *Environ. Int.* 36 (2010) 153-162.
- [57] J.-. Kim, H.-. Jang, J.-. Kim, H. Ishibashi, M. Hirano, K. Nasu, N. Ichikawa, Y. Takao, R. Shinohara, K. Arizono, Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Surface Water from Mankyung River, South Korea, *J. Health Sci.* 55 (2009) 249-258.
- [58] Y. Yang, J. Fu, H. Peng, L. Hou, M. Liu, J.L. Zhou, Occurrence and phase distribution of selected pharmaceuticals in the Yangtze Estuary and its coastal zone, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 588-596.

- [59] B. Ferrari, R. Mons, B. Vollat, B. Fraysse, N. Paxéus, R. Lo Giudice, A. Pollio, J. Garric, Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment?, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 23 (2004) 1344-1354.
- [60] M. Cleuvers, Initial risk assessment for three β -blockers found in the aquatic environment, *Chemosphere*. 59 (2005) 199-205.
- [61] M.C. Calleja, G. Persoone, P. Geladi, Comparative acute toxicity of the first 50 Multicentre Evaluation of In Vitro Cytotoxicity chemicals to aquatic non-vertebrates, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 26 (1994) 69-78.
- [62] J.-. Kim, H. Ishibashi, R. Yamauchi, N. Ichikawa, Y. Takao, M. Hirano, M. Koga, K. Arizono, Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on freshwater crustacean (*Thamnocephalus platyurus*) and fish (*Oryzias latipes*), *J. Toxicol. Sci.* 34 (2009) 227-232.
- [63] D.B. Huggett, B.W. Brooks, B. Peterson, C.M. Foran, D. Schlenk, Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (β -blockers) on aquatic organisms, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43 (2002) 229-235.
- [64] H. Lilius, B. Isomaa, T. Holmstrom, A comparison of the toxicity of 50 reference chemicals to freshly isolated rainbow trout hepatocytes and *Daphnia magna*, *Aquatic Toxicology*. 30 (1994) 47-60.
- [65] I.K. Wittmer, H.-. Bader, R. Scheidegger, H. Singer, A. Lück, I. Hanke, C. Carlsson, C. Stamm, Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters, *Water Res.* 44 (2010) 2850-2862.
- [66] J. Kreuger, Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996, *Sci. Total Environ.* 216 (1998) 227-251.
- [67] K. Müller, M. Bach, H. Hartmann, M. Spiteller, H.-. Frede, Point- and nonpoint-source pesticide contamination in the Zwester Ohm catchment, Germany, *J. Environ. Qual.* 31 (2002) 309-318.
- [68] C. Leu, H. Singer, S.R. Müller, R.P. Schwarzenbach, C. Stamm, Comparison of atrazine losses in three small headwater catchments, *J. Environ. Qual.* 34 (2005) 1873-1882.
- [69] L.G. Freitas, H. Singer, S.R. Müller, R.P. Schwarzenbach, C. Stamm, Source area effects on herbicide losses to surface waters-A case study in the Swiss Plateau, *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 128 (2008) 177-184.
- [70] H. Blanchoud, F. Farrugia, J.M. Mouchel, Pesticide uses and transfers in urbanised catchments, *Chemosphere*. 55 (2004) 905-913.
- [71] J. Gasperi, S. Garnaud, V. Rocher, R. Moilleron, Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow, *Sci. Total Environ.* 407 (2008) 263-272.
- [72] A.C. Gerecke, M. Schärer, H.P. Singer, S.R. Müller, R.P. Schwarzenbach, M. Sägesser, U. Ochsenbein, G. Popow, Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: Pesticide load through waste water treatment plants - Current situation and reduction potential, *Chemosphere*. 48 (2002) 307-315.
- [73] M.E. Stuart, K. Manamsa, J.C. Talbot, E.J. Crane, Emerging contaminants in groundwater, British Geological Survey Open Report. OR/11/013 (2011).
- [74] C. Miège, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, M. Coquery, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results, *Environmental Pollution*. 157 (2009) 1721-1726.
- [75] A. Kumar, I. Xagorarakis, Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in U.S. surface and finished drinking waters: A proposed ranking system, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 5972-5989.
- [76] J.B. Ellis, Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters, *Environmental Pollution*. 144 (2006) 184-189.
- [77] K. McClellan, R.U. Halden, Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey, *Water Res.* 44 (2010) 658-668.
- [78] M. Motoyama, S. Nakagawa, R. Tanoue, Y. Sato, K. Nomiya, R. Shinohara, Residues of pharmaceutical products in recycled organic manure produced from sewage sludge and solid waste from livestock and relationship to their fermentation level, *Chemosphere*. 84 (2011) 432-438.
- [79] H. Fromme, T. Otto, K. Pilz, F. Neugebauer, Levels of synthetic musks; bromocyclene and PCBs in eel (*Anguilla anguilla*) and PCBs in sediment samples from some waters of Berlin/Germany, *Chemosphere*. 39 (1999) 1723-1735.
- [80] L. Ahrens, S. Felzeter, R. Sturm, Z. Xie, R. Ebinghaus, Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany, *Mar. Pollut. Bull.* 58 (2009) 1326-1333.
- [81] H.C. Poynton, C.D. Vulpe, Ecotoxicogenomics: Emerging technologies for emerging contaminants, *J. Am. Water Resour. Assoc.* 45 (2009) 83-96.
- [82] A.C. Johnson, A. Belfroid, A. Di Corcia, Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent, *Sci. Total Environ.* 256 (2000) 163-173.
- [83] P. Burkhardt-Holm, Endocrine disruptors and water quality: A state-of-the-art review, *Int. J. Water Resour. Dev.* 26 (2010) 477-493.
- [84] M. Söffker, C.R. Tyler, Endocrine disrupting chemicals and sexual behaviors in fish a critical review on effects and possible consequences, *Crit. Rev. Toxicol.* 42 (2012) 653-668.
- [85] J.A. Rogers, L. Metz, V.W. Yong, Review: Endocrine disrupting chemicals and immune responses: A focus on bisphenol-A and its potential mechanisms, *Mol. Immunol.* 53 (2013) 421-430.
- [86] J.D. Meeker, Exposure to environmental endocrine disruptors and child development, *Archives of Pediatrics and Adolescent Medicine*. 166 (2012) 952-958.
- [87] G.P. Daston, J.C. Cook, R.J. Kavlock, Uncertainties for endocrine disrupters: Our view on progress, *Toxicological Sciences*. 74 (2003) 245-252.
- [88] T. Batra, Endocrine - Disrupting carcinogenic plastic contamination in the food chain: A review, *Biosciences Biotechnology Research Asia*. 8 (2011) 597-601.

- [89] T.P. Thuy Pham, C.-. Cho, Y.-. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review, *Water Res.* 44 (2010) 352-372.
- [90] Diario Oficial de las Comunidades Europeas, DIRECTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. 2013 (23 de octubre de 2000).
- [91] Diario Oficial de la Unión Europea, DIRECTIVA 2008/32/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. 2013 (11 de marzo de 2008).
- [92] Diario Oficial de la Unión Europea, MODIFICACIÓN DEL ANEXO X DE LA DIRECTIVA 2000/60/CE. 2013 (22 de mayo de 2007).
- [93] Diario Oficial de la Unión Europea, DIRECTIVA 2006/118/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. 2013 (12 de diciembre de 2006).
- [94] Diario Oficial de la Unión Europea, DIRECTIVA 2008/105/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. 2013 (16 de diciembre de 2008).
- [95] BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO, Real Decreto 60/2011. 2013 (21 de enero de 2011).
- [96] BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO, Real Decreto 1290/2012. 2013 (7 de septiembre de 2012).
- [97] Diario Oficial de la Unión Europea, DIRECTIVA 2009/90/CE DE LA COMISIÓN. 2013 (31 de julio de 2009).
- [98] M.I. Litter, N. Quici, Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, *Recent Patents on Engineering*. 4 (2010) 217-241.
- [99] EPA, Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA I6251R-981004, United States Environmental Protection Agency, EEUU, 1998.
- [100] C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manage.* 13 (1993) 361-377.
- [101] W.H. Glaze, J. Kang, D.H. Chapin, CHEMISTRY OF WATER TREATMENT PROCESSES INVOLVING OZONE, HYDROGEN PEROXIDE AND ULTRAVIOLET RADIATION., *Ozone: Science and Engineering*. 9 (1987) 335-352.
- [102] W.H. Glaze, Drinking-water treatment with ozone. Ozone is a powerful disinfectant and oxidant, but its chemical byproducts need to be better understood, *Environmental Science and Technology*. 21 (1987) 224-230.
- [103] X. Domènech, W.F. Jardim, M.I. Litter, PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES. 2013.
- [104] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- [105] W.R. Haag, C.C. David Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environmental Science and Technology*. 26 (1992) 1005-1013.
- [106] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ. Int.* 35 (2009) 402-417.
- [107] O. González, C. Sans, S. Esplugas, S. Malato, Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole, *Photochemical and Photobiological Sciences*. 8 (2009) 1032-1039.
- [108] J.-. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*. 53 (1999) 115-129.
- [109] R.F. Dantas, C. Sans, S. Esplugas, Ozonation of propranolol: Transformation, biodegradability, and toxicity assessment, *J. Environ. Eng.* 137 (2011) 754-759.
- [110] J. Blanco-Galvez, P. Fernández-Ibáñez, S. Malato-Rodríguez, Solar photo catalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview, *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*. 129 (2007) 4-15.
- [111] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.* 44 (2010) 2997-3027.
- [112] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1-84.
- [113] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Methamidophos, *Chemosphere*. 38 (1999) 1145-1156.
- [114] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poullos, D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 83 (2008) 769-776.
- [115] R.R. Giri, H. Ozaki, Y. Takayanagi, S. Taniguchi, R. Takanami, Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pharmaceutical compounds in mixed solution, *International Journal of Environmental Science and Technology*. 8 (2011) 19-30.
- [116] S. Sanches, M.T. Barreto Crespo, V.J. Pereira, Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water Res.* 44 (2010) 1809-1818.
- [117] I. Kim, N. Yamashita, H. Tanaka, Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments, *Chemosphere*. 77 (2009) 518-525.
- [118] S. Canonica, L. Meunier, U. von Gunten, Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, *Water Res.* 42 (2008) 121-128.
- [119] A. Lopez, A. Bozzi, G. Mascolo, J. Kiwi, Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A*. 156 (2003) 121-126.
- [120] M.I. Litter, SOLAR SAFE WATER. Cap. 5: Tecnologías avanzadas de oxidación. 2013 (2005).
- [121] M.A. Ferguson, M.R. Hoffmann, J.G. Hering, TiO₂-photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions: Reaction kinetics and effects of adsorption, *Environmental Science and Technology*. 39 (2005) 1880-1886.
- [122] M. Styliadi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*. 47 (2004) 189-201.

- [123] S. Dass, M. Muneer, K.R. Gopidas, Photocatalytic degradation of wastewater pollutants. Titanium-dioxide-mediated oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. 77 (1994) 83-88.
- [124] R.P. Thummel, F. Lefoulon, S. Chirayil, A ruthenium tris(diimine) complex with three different ligands, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3072-3074.
- [125] G.F. Strouse, P.A. Anderson, J.R. Schoonover, T.J. Meyer, F. Richard Keene, Synthesis of polypyridyl complexes of ruthenium(II) containing three different bidentate ligands, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3004-3006.
- [126] K.G. McGuigan, R.M. Conroy, H.-. Mosler, M. du Preez, E. Ubomba-Jaswa, P. Fernandez-Ibañez, Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top, *J. Hazard. Mater.* 235-236 (2012) 29-46.
- [127] H. Mamane, Impact of particles on UV disinfection of water and wastewater effluents: A review, *Reviews in Chemical Engineering*. 24 (2008) 67-157.
- [128] M.G. Gonzalez, E. Oliveros, M. Wörner, A.M. Braun, Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 5 (2004) 225-246.
- [129] D.G. Fresnadillo, Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones. 2013 (2005).
- [130] S. Canonica, Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states, *Chimia*. 61 (2007) 641-644.
- [131] J. Buschmann, S. Canonica, U. Lindauer, S.J. Hug, L. Sigg, Photoirradiation of dissolved humic acid induces arsenic(III) oxidation, *Environmental Science and Technology*. 39 (2005) 9541-9546.
- [132] T.E. Doll, F.H. Frimmel, Fate of pharmaceuticals - Photodegradation by simulated solar UV-light, *Chemosphere*. 52 (2003) 1757-1769.
- [133] R.G. Zepp, P.F. Schlotzhauer, R.M. Sink, Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances, *Environmental Science and Technology*. 19 (1985) 74-81.
- [134] S. Canonica, P.G. Tratnyek, Quantitative structure-activity relationships for oxidation reactions of organic chemicals in water, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 22 (2003) 1743-1754.
- [135] J. Wenk, U. Von Gunten, S. Canonica, Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical, *Environmental Science and Technology*. 45 (2011) 1334-1340.
- [136] I. Kim, N. Yamashita, H. Tanaka, Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1134-1140.
- [137] C. Petrier, Y. Jiang, M.-. Lamy, Ultrasound and environment: Sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives, *Environmental Science and Technology*. 32 (1998) 1316-1318.
- [138] K.S. Suslick, S.J. Doktycz, E.B. Flint, On the origin of sonoluminescence and sonochemistry, *Ultrasonics*. 28 (1990) 280-290.
- [139] H. Hao, Y. Chen, M. Wu, H. Wang, Y. Yin, Z. Lü, Sonochemistry of degrading p-chlorophenol in water by high frequency ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 43-46.
- [140] J. Wang, Y. Guo, B. Liu, X. Jin, L. Liu, R. Xu, Y. Kong, B. Wang, Detection and analysis of reactive oxygen species (ROS) generated by nano-sized TiO₂ powder under ultrasonic irradiation and application in sonocatalytic degradation of organic dyes, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 177-183.
- [141] J. Wang, W. Sun, Z. Zhang, X. Zhang, R. Li, T. Ma, P. Zhang, Y. Li, Sonocatalytic degradation of methyl parathion in the presence of micron-sized and nano-sized rutile titanium dioxide catalysts and comparison of their sonocatalytic abilities, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 272 (2007) 84-90.
- [142] J. Wang, Y. Jiang, Z. Zhang, G. Zhao, G. Zhang, T. Ma, W. Sun, Investigation on the sonocatalytic degradation of congo red catalyzed by nanometer rutile TiO₂ powder and various influencing factors, *Desalination*. 216 (2007) 196-208.
- [143] M. Lim, Y. Son, J. Yang, J. Khim, Addition of chlorinated compounds in the sonochemical degradation of 2-chlorophenol, *Japanese Journal of Applied Physics*. 47 (2008) 4123-4126.
- [144] H. Liu, M.Y. Liang, C.S. Liu, Y.X. Gao, J.M. Zhou, Catalytic degradation of phenol in sonolysis by coal ash and H₂O₂, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 131-137.
- [145] Y. Ku, Y.-. Tu, C.-. Ma, Effect of hydrogen peroxide on the decomposition of monochlorophenols by sonolysis in aqueous solution, *Water Res.* 39 (2005) 1093-1098.
- [146] J. Wang, T. Ma, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Jiang, D. Dong, P. Zhang, Y. Li, Investigation on the sonocatalytic degradation of parathion in the presence of nanometer rutile titanium dioxide (TiO₂) catalyst, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 972-980.
- [147] A. Francony, C. Pétrier, Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) S77-S82.
- [148] B. David, Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution. Part I: Monocomponent PAH solution, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 260-265.
- [149] C.L. Bahena, S.S. Martínez, D.M. Guzmán, M. del Refugio Trejo Hernández, Sonophotocatalytic degradation of alazine and gesaprim commercial herbicides in TiO₂ slurry, *Chemosphere*. 71 (2008) 982-989.
- [150] B. Nanzai, K. Okitsu, N. Takenaka, H. Bandow, Sonochemical degradation of alkylbenzene sulfonates and kinetics analysis with a langmuir type mechanism, *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 3735-3739.
- [151] R. Xiao, D. Diaz-Rivera, L.K. Weavers, Sonochemical degradation of pharmaceuticals and personal care products using continuous and pulsed ultrasound in aqueous solution, *American Water Works Association Annual Conference and Exposition 2011, ACE 2011* (2011) 2576.
- [152] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, *Desalination*. 277 (2011) 1-14.

- [153] L.A. Crum, Comments on the evolving field of sonochemistry by a cavitation physicist, *Ultrasonics - Sonochemistry*. 2 (1995) S147-S152.
- [154] R.A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, C. Pulgarin, Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 605-611.
- [155] R.A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, C. Pulgarin, A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 546-551.
- [156] P. Chowdhury, T. Viraraghavan, Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes - A review, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2474-2492.
- [157] M. Abbasi, N.R. Asl, Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 942-947.
- [158] M. Kubo, K. Matsuoka, A. Takahashi, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Yonemoto, Kinetics of ultrasonic degradation of phenol in the presence of TiO₂ particles, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 263-269.
- [159] J. Hartmann, P. Bartels, U. Mau, M. Witter, W.v. Tümppling, J. Hofmann, E. Nietschmann, Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts, *Chemosphere*. 70 (2008) 453-461.
- [160] J. Wang, Y. Lv, L. Zhang, B. Liu, R. Jiang, G. Han, R. Xu, X. Zhang, Sonocatalytic degradation of organic dyes and comparison of catalytic activities of CeO₂/TiO₂, SnO₂/TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ composites under ultrasonic irradiation, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 642-648.
- [161] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 593-598.
- [162] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 550-557.
- [163] Z. He, S. Song, H. Zhou, H. Ying, J. Chen, C.I. Reactive Black 5 decolorization by combined sonolysis and ozonation, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 298-304.
- [164] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Vahid, Effect of operational parameters on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 1009-1014.
- [165] Z. Eren, N.H. Ince, Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 1019-1024.
- [166] C. Pétrier, R. Torres-Palma, E. Combet, G. Sarantakos, S. Baup, C. Pulgarin, Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 111-115.
- [167] D. Drijvers, H. Van Langenhove, K. Vervaet, Sonolysis of chlorobenzene in aqueous solution: Organic intermediates, *Ultrason. Sonochem.* 5 (1998) 13-19.
- [168] Z. Guo, R. Feng, J. Li, Z. Zheng, Y. Zheng, Degradation of 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 164-169.
- [169] M. Goel, H. Hongqiang, A.S. Mujumdar, M.B. Ray, Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds - A comparative study, *Water Res.* 38 (2004) 4247-4261.
- [170] Z. Guo, Z. Zheng, S. Zheng, W. Hu, R. Feng, Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2,4-dinitrophenol, *Ultrason. Sonochem.* 12 (2005) 461-465.
- [171] Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrason. Sonochem.* 7 (2000) 115-120.
- [172] M.A. Beckett, I. Hua, Enhanced sonochemical decomposition of 1,4-dioxane by ferrous iron, *Water Res.* 37 (2003) 2372-2376.
- [173] N.H. Ince, G. Tezcanlı, Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and Pigments*. 49 (2001) 145-153.
- [174] Z. He, S. Song, M. Xia, J. Qiu, H. Ying, B. Lü, Y. Jiang, J. Chen, Mineralization of C.I. Reactive Yellow 84 in aqueous solution by sonolytic ozonation, *Chemosphere*. 69 (2007) 191-199.
- [175] C.D. Vecitis, T. Lesko, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, Sonolytic decomposition of aqueous bioxalate in the presence of ozone, *Journal of Physical Chemistry A*. 114 (2010) 4968-4980.
- [176] H.J.H. Fenton, LXXIII. - Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 65 (1894) 899-910.
- [177] F. Haber, J. Weiss, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, *Proc. R. Soc. Lond. A*. 147 (1934) 332-351.
- [178] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. - The ferrous ion reaction, *Transactions of the Faraday Society*. 47 (1951) 462-500.
- [179] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. - The ferric ion reaction, *Transactions of the Faraday Society*. 47 (1951) 591-616.
- [180] W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave, Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, *Nature*. 163 (1949) 692-694.
- [181] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33-50.
- [182] J. De Laat, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling, *Environmental Science and Technology*. 33 (1999) 2726-2732.
- [183] C. Von Sonntag, H.-. Schuchmann, The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods, *Angewandte Chemie (International Edition in English)*. 30 (1991) 1229-1253.

- [184] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$) in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry*. 17 (1988) 513-886.
- [185] C.F. Wells, M.A. Salam, Hydrolysis of ferrous ions: A kinetic method for the determination of the Fe(II) species [10], *Nature*. 205 (1965) 690-692.
- [186] C.F. Wells, M.A. Salam, The effect of pH on the kinetics of the reaction of iron(II) with hydrogen peroxide in perchlorate media, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* (1968) 24-29.
- [187] C.M. Flynn Jr., Hydrolysis of inorganic Iron(III) salts, *Chem. Rev.* 84 (1984) 31-41.
- [188] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions, *Water Res.* 33 (1999) 2929-2936.
- [189] R.G. Zepp, B.C. Faust, J. Holgné, Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-fenton reaction, *Environmental Science and Technology*. 26 (1992) 313-319.
- [190] J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, M. Grätzel, Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment, *Applied Catalysis B, Environmental*. 3 (1993) 85-99.
- [191] S. Luňák, P. Sedlák, J. Vepřek-Šiška, Photochemical hydroxylation of salicylic acid by hydrogen peroxide. Photocatalytic effect of Fe(III), *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 26 (1984) 39-44.
- [192] T. Bernath, G.H. Parsons Jr., S.G. Cohen, Free-radical coupling, cleavage, and redox reactions in ^{60}Co γ radiolysis of aqueous methyl acetate. Effects of additives, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2413-2419.
- [193] M. Umar, H.A. Aziz, M.S. Yusoff, Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate, *Waste Manage.* 30 (2010) 2113-2121.
- [194] J. Šima, J. Makáňová, Photochemistry of iron (III) complexes, *Coord. Chem. Rev.* 160 (1997) 161-189.
- [195] B.C. Faust, J. Hoigne, Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environment - Part A General Topics*. 24 A (1990) 79-89.
- [196] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E.P. Dahlen, L. Payawan Jr., M. Straub, M. Wörner, A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions, *Journal of Physical Chemistry A*. 102 (1998) 5542-5550.
- [197] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Res.* 31 (1997) 787-798.
- [198] K.A. Hislop, J.R. Bolton, The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV- vis/ferrioxalate/ H_2O_2 system, *Environmental Science and Technology*. 33 (1999) 3119-3126.
- [199] N. Klammerth, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A. Fernández-Alba, Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents, *Catalysis Today*. 161 (2011) 241-246.
- [200] N. Klammerth, S. Malato, A. Agüera, A. Fernández-Alba, Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison, *Water Res.* 47 (2013) 833-840.
- [201] M. Chaudhuri, T.Y. Wei, Decolourisation of reactive dyes by modified photo-fenton process under irradiation with sunlight, *Nature Environment and Pollution Technology*. 8 (2009) 359-363.
- [202] A. Georgi, A. Schierz, U. Trommler, C.P. Horwitz, T.J. Collins, F.-. Kopinke, Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range, *Applied Catalysis B: Environmental*. 72 (2007) 26-36.
- [203] S. Lewis, A. Lynch, L. Bachas, S. Hampson, L. Ormsbee, D. Bhattacharyya, Chelate-modified fenton reaction for the degradation of trichloroethylene in aqueous and two-phase systems, *Environ. Eng. Sci.* 26 (2009) 849-859.
- [204] D. Spuhler, J. Andrés Rengifo-Herrera, C. Pulgarin, The effect of Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12, *Applied Catalysis B: Environmental*. 96 (2010) 126-141.
- [205] A. Moncayo-Lasso, J. Sanabria, C. Pulgarin, N. Benítez, Simultaneous *E. coli* inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water, *Chemosphere*. 77 (2009) 296-300.
- [206] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal Today*. 147 (2009) 1-59.
- [207] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*. 238 (1972) 37-38.
- [208] A. Fujishima, X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chimie*. 9 (2006) 750-760.
- [209] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 1 (2000) 1-21.
- [210] V. Romero, N. De La Cruz, R.F. Dantas, P. Marco, J. Giménez, S. Esplugas, Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol, *Catal Today*. 161 (2011) 115-120.
- [211] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*. 125 (2012) 331-349.
- [212] S. Esplugas, Photocatalytic processes to remove pollutants from water, *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings* (2010).
- [213] N. De la Cruz, R.F. Dantas, J. Giménez, S. Esplugas, Photolysis and TiO_2 photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light, *Applied Catalysis B: Environmental*. 130-131 (2013) 249-256.

- [214] L. Prieto-Rodríguez, S. Miralles-Cuevas, I. Oller, P. Fernández-Ibáñez, A. Agüera, J. Blanco, S. Malato, Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents, *Applied Catalysis B: Environmental*. 128 (2012) 119-125.
- [215] D. Bamba, P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey, B. Dongui, Photocatalytic degradation of the diuron pesticide, *Environmental Chemistry Letters*. 6 (2008) 163-167.
- [216] A.E. Cassano, O.M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catalysis Today*. 58 (2000) 167-197.
- [217] J.-. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catalysis Today*. 24 (1995) 157-164.
- [218] J.M. Herrmann, Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. Capítulo 10. 2013 (2005).
- [219] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [220] Y. Wang, Y. Huang, W. Ho, L. Zhang, Z. Zou, S. Lee, Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C-N-S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 77-87.
- [221] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel-synthesized TiO₂ photocatalysts, *Journal of Physical Chemistry C*. 113 (2009) 16151-16157.
- [222] K. Nomura, *Crystal Structure Gallery*. 2013 (2002).
- [223] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO₂ powder [41], *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 303-304.
- [224] S.N. Frank, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1484-1488.
- [225] J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: Evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles, *Environmental Science and Technology*. 32 (1998) 2394-2400.
- [226] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces [4], *Nature*. 388 (1997) 431-432.
- [227] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*. 353 (1991) 737-740.
- [228] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13 (2012) 169-189.
- [229] N. Serpone, G. Sauvé, R. Koch, H. Tahiri, P. Pichat, P. Piccinini, E. Pelizzetti, H. Hidaka, Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: Relative photonic efficiencies ζ_r , *J. Photochem. Photobiol. A*. 94 (1996) 191-203.
- [230] G.C.C. Yang, C.-. Li, Electrofiltration of silica nanoparticle-containing wastewater using tubular ceramic membranes, *Separation and Purification Technology*. 58 (2007) 159-165.
- [231] P. Fernández-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, F.J. De Las Nieves, Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis, *Water Res.* 37 (2003) 3180-3188.
- [232] J. Blanco, S. Malato, J. de las Nieves, P. Fernandez, Method of sedimentation of colloidal semiconductor particles. European patent application. European Patent Office bulletin 2001/21. (2001).
- [233] T.E. Doll, F.H. Frimmel, Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂, *Water Res.* 39 (2005) 847-854.
- [234] Y. Zhao, J. Zhong, H. Li, N. Xu, J. Shi, Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO₂ particles, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 331-341.
- [235] X. Zhang, A.J. Du, P. Lee, D.D. Sun, J.O. Leckie, TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water, *J. Membr. Sci.* 313 (2008) 44-51.
- [236] W. Xi, S.-. Geissen, Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Res.* 35 (2001) 1256-1262.
- [237] X. Zhang, J.H. Pan, A.J. Du, W. Fu, D.D. Sun, J.O. Leckie, Combination of one-dimensional TiO₂ nanowire photocatalytic oxidation with microfiltration for water treatment, *Water Res.* 43 (2009) 1179-1186.
- [238] D.-. Lee, S.-. Kim, I.-. Cho, S.-. Kim, S.-. Kim, Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO₂-coated activated carbon, *Separation and Purification Technology*. 34 (2004) 59-66.
- [239] M.N. Chong, V. Vimonse, S. Lei, B. Jin, C. Chow, C. Saint, Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst, *Microporous and Mesoporous Materials*. 117 (2009) 233-242.
- [240] H. Zhu, X. Gao, Y. Lan, D. Song, Y. Xi, J. Zhao, Hydrogen titanate nanofibers covered with anatase nanocrystals: A delicate structure achieved by the wet chemistry reaction of the titanate nanofibers, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8380-8381.
- [241] S.-. Kwak, S.H. Kim, S.S. Kim, Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane, *Environmental Science and Technology*. 35 (2001) 2388-2394.
- [242] R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, Performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports, *Catalysis Today*. 62 (2000) 175-187.

- [243] V. Pareek, S. Chong, M. Tadó, A.A. Adesina, Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 3 (2008) 171-201.
- [244] J. Fu, M. Ji, Z. Wang, L. Jin, D. An, A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 131 (2006) 238-242.
- [245] S. Mozia, A.W. Morawski, M. Toyoda, T. Tsumura, Effect of process parameters on photodegradation of Acid Yellow 36 in a hybrid photocatalysis-membrane distillation system, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 152-159.
- [246] M.J. Benotti, B.D. Stanford, E.C. Wert, S.A. Snyder, Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water, *Water Res.* 43 (2009) 1513-1522.
- [247] R.J. Braham, A.T. Harris, Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 48 (2009) 8890-8905.
- [248] D.Y. Goswami, A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes, *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*. 119 (1997) 101-107.
- [249] J. Blanco, SOLAR SAFE WATER. Cap. 17: El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. 2013 (2005).
- [250] D.A.W. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Fundamentos de la Química Analítica, Volumen 2*, Reverté, S. A., Barcelona, Spain, 1997.
- [251] H.J. Glynn, G.W. Heinke, *Ingeniería ambiental*, Prentice Hall, Méjico, 1999.
- [252] American Society for Testing and Materials (ASTM), *Reference solar spectral irradiance*. 2013.
- [253] Harvard-Smithsonian, *The solar spectrum*. 2013.
- [254] A.B. Meinel, M.P. Meinel, *Aplicaciones de la Energía Solar*, Reverté, S.A., Massachusetts, 1982.
- [255] S. Kommineni, J. Zoeckler, A. Stocking, S. Liang, A. Flores, *Treatment Technologies for the Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Processes, Granular Activated Carbon, Synthetic Resin Sorbents*. 2013 (1999).
- [256] D.H. Chen, X. Ye, K. Li, Oxidation of PCE with a UV LED photocatalytic reactor, *Chemical Engineering and Technology*. 28 (2005) 95-97.
- [257] R. Portela Rodríguez, *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A* (2008).
- [258] D. Malacara, *Óptica básica*, FCE, Méjico, 2004.
- [259] H.J. Kuhn, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Chemical actinometry (IUPAC technical report)*, *Pure and Applied Chemistry*. 76 (2004) 2105-2146.
- [260] W.G. Leighton, G.S. Forbes, Precision actinometry with uranyl oxalate, *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 3139-3152.
- [261] L.J. Heidt, G.W. Tregay, F.A. Middleton Jr., Influence of pH upon the photolysis of the uranyl oxalate actinometer system, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 1876-1882.
- [262] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, T. Gonzalez, J.L. Acero, Photochemical oxidation of protocatechuic acid, *Water Res.* 28 (1994) 2095-2100.
- [263] C.A. Parker, C.G. Hatchard, Photodecomposition of complex oxalates. Some preliminary experiments by flash photolysis, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 22-26.
- [264] J.H. Baxendale, N.K. Bridge, The photoreduction of some ferric compounds in aqueous solution, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 783-788.
- [265] J.N. Demas, W.D. Bowman, E.F. Zalewski, R.A. Velapoldi, Determination of the quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically calibrated radiometers, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2766-2771.
- [266] D.E. Nicodem, O.M.V. Aquilera, Standardization of the potassium ferrioxalate actinometer over the temperature range 5 - 80 °C, *Journal of Photochemistry*. 21 (1983) 189-193.
- [267] R.O. Rahn, P. Xu, S.L. Miller, Dosimetry of room-air germicidal (254 nm) radiation using spherical actinometry, *Photochem. Photobiol.* 70 (1999) 314-318.
- [268] R.O. Rahn, M.I. Stefan, J.R. Bolton, E. Goren, P.-. Shaw, K.R. Lykke, Quantum Yield of the Iodide-Iodate Chemical Actinometer: Dependence on Wavelength and Concentration, *Photochem. Photobiol.* 78 (2003) 146-152.
- [269] J.M. Allen, S.K. Allen, S.W. Baertschi, 2-Nitrobenzaldehyde: A convenient UV-A and UV-B chemical actinometer for drug photostability testing, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 24 (2000) 167-178.
- [270] K.L. Willett, R.A. Hites, *Chemical Actinometry: Using o-Nitrobenzaldehyde to Measure Light Intensity in Photochemical Experiments*, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 900-902.
- [271] E.S. Galbavy, K. Ram, C. Anastasio, 2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry, *J. Photochem. Photobiol. A*. 209 (2010) 186-192.
- [272] B. Morasch, F. Bonvin, H. Reiser, D. Grandjean, L.F. De Alencastro, C. Perazzolo, N. Chèvre, T. Kohn, Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 29 (2010) 1658-1668.
- [273] A.Y.-. Lin, M. Reinhard, Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 24 (2005) 1303-1309.
- [274] Q.-. Liu, H.E. Williams, Kinetics and degradation products for direct photolysis of β -blockers in water, *Environmental Science and Technology*. 41 (2007) 803-810.
- [275] A. Piram, A. Salvador, C. Verne, B. Herbreteau, R. Faure, Photolysis of β -blockers in environmental waters, *Chemosphere*. 73 (2008) 1265-1271.
- [276] H. Yamamoto, Y. Nakamura, S. Moriguchi, Y. Nakamura, Y. Honda, I. Tamura, Y. Hirata, A. Hayashi, J. Sekizawa, Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments, *Water Res.* 43 (2009) 351-362.

- [277] I. Kim, H. Tanaka, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environ. Int.* 35 (2009) 793-802.
- [278] R.F. Dantas, O. Rossiter, A.K.R. Teixeira, A.S.M. Simões, V.L. da Silva, Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 143-147.
- [279] H. Yang, T. An, G. Li, W. Song, W.J. Cooper, H. Luo, X. Guo, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of β -blockers, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 834-839.
- [280] L.A. Ioannou, E. Hapeshi, M.I. Vasquez, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of β -blockers atenolol and propranolol in water and wastewater, *Sol. Energy*. 85 (2011) 1915-1926.
- [281] J. Benner, E. Salhi, T. Ternes, U. von Gunten, Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation, *Water Res.* 42 (2008) 3003-3012.
- [282] W. Li, V. Nanaboina, Q. Zhou, G.V. Korshin, Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products, *Water Res.* 46 (2012) 403-412.
- [283] N. De la Cruz, V. Romero, R.F. Dantas, P. Marco, B. Bayarri, J. Giménez, S. Esplugas, o-Nitrobenzaldehyde actinometry in the presence of suspended TiO₂ for photocatalytic reactors, *Catalysis Today* (2012).
- [284] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *Journal of Environmental Management*. 92 (2011) 311-330.
- [285] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 9 (2008) 1-12.
- [286] R. Palominos, J. Freer, M.A. Mondaca, H.D. Mansilla, Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 193 (2008) 139-145.
- [287] P. Raja, A. Bozzi, H. Mansilla, J. Kiwi, Evidence for superoxide-radical anion, singlet oxygen and OH-radical intervention during the degradation of the lignin model compound (3-methoxy-4-hydroxyphenylmethylcarbinol), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 169 (2005) 271-278.
- [288] S. Zheng, Y. Cai, K.E. O'Shea, TiO₂ photocatalytic degradation of phenylarsonic acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 210 (2010) 61-68.
- [289] T.T.Y. Tan, D. Beydoun, R. Amal, Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solutions in UV/TiO₂ system: Importance of optimum ratio of reactants on TiO₂ surface, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 202 (2003) 73-85.
- [290] V.N.H. Nguyen, D. Beydoun, R. Amal, Photocatalytic reduction of selenite and selenate using TiO₂ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 171 (2005) 113-120.
- [291] C. Pulgarín, M. Invernizzi, S. Parra, V. Sarria, R. Polania, P. Péringier, Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants, *Catalysis Today*. 54 (1999) 341-352.
- [292] B.B. Potter, J.C. Wimsatt, USEPA method 415.3: Quantifying TOC, DOC, and SUVA, *Journal - American Water Works Association*. 104 (2012) E358-E369.
- [293] J.L. Weishaar, G.R. Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fujii, K. Mopper, Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon, *Environmental Science and Technology*. 37 (2003) 4702-4708.
- [294] A.A. Correa Espinal, Órdenes de experimentación en diseños factoriales (2007).
- [295] Federal Office for the Environment FOEN, Micropollutants in municipal wastewater. Processes for advanced removal in wastewater treatment plants, *Micropollutants in municipal wastewater*. 2012 (2012).
- [296] C. Perazzolo, B. Morasch, T. Kohn, A. Smagnet, D. Thonney, N. Chèvre, Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part I: Priority list for environmental risk assessment of pharmaceuticals, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 29 (2010) 1649-1657.
- [297] J. Margot, A. Magnet, D. Thonney, N. Chèvre, F. de Alencastro, L. Rossi, *Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne), Ville de Lausanne, Switzerland*, 2011.
- [298] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno, Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *Water Res.* 43 (2009) 979-988.
- [299] M. Meloun, S. Bordovská, L. Galla, The thermodynamic dissociation constants of four non-steroidal anti-inflammatory drugs by the least-squares nonlinear regression of multiwavelength spectrophotometric pH-titration data, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 45 (2007) 552-564.
- [300] K. Djebbar, T. Sehilli, P. Mazellier, J. De Laat, Phototransformation of diuron in aqueous solution by UV irradiation in the absence and in the presence of H₂O₂, *Environ. Technol.* 24 (2003) 479-489.
- [301] J. Rivas, O. Gimeno, T. Borralho, M. Carbajo, UV-C photolysis of endocrine disruptors. The influence of inorganic peroxides, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 393-397.
- [302] J.J. Werner, K. McNeill, W.A. Arnold, Environmental photodegradation of mefenamic acid, *Chemosphere*. 58 (2005) 1339-1346.
- [303] C. Baeza, D.R.U. Knappe, Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes, *Water Res.* 45 (2011) 4531-4543.
- [304] V. Balzani, V. Carassiti, L. Moggi, N. Sabbatini, Photochemistry of coordination compounds. XIV. Electron transfer and d-d excitation in cobalt(III)-amino acid complexes, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1247-1250.

- [305] J. Feng, X. Hu, P.L. Yue, Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Water Res.* 40 (2006) 641-646.
- [306] A. Bozzi, T. Yuranova, J. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, Abatement of oxalates catalyzed by Fe-silica structured surfaces via cyclic carboxylate intermediates in photo-Fenton reactions, *Chemical Communications* (2002) 2202-2203.
- [307] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, M. Kantor, A. Göppert, L. Lei, P.L. Yue, A.M. Braun, Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction, *Water Science and Technology.* 44 (2001) 257-262.
- [308] J. Fernandez, J. Bandara, A. Lopez, P. Buffat, J. Kiwi, Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye (Orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes, *Langmuir.* 15 (1999) 185-192.
- [309] S. Sabhi, J. Kiwi, Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts, *Water Res.* 35 (2001) 1994-2002.
- [310] Y. Sun, J.J. Pignatello, Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV, *Environmental Science and Technology.* 27 (1993) 304-310.
- [311] S.-. Kim, A. Vogelpohl, Degradation of organic pollutants by the photo-fenton-process, *Chemical Engineering and Technology.* 21 (1998) 187-191.
- [312] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, M. Kantor, A. Göppert, A.M. Braun, L. Lei, P.L. Yue, Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. Evidence for the formation of super-macromolecules, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism.* 26 (2001) 113-137.
- [313] W. Feng, D. Nansheng, Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview, *Chemosphere.* 41 (2000) 1137-1147.
- [314] R.A. Torres, C. Pétrier, E. Combet, F. Moulet, C. Pulgarin, Bisphenol A mineralization by integrated ultrasound-UV-iron (II) treatment, *Environmental Science and Technology.* 41 (2007) 297-302.
- [315] C. Ramos, Physic-chemical properties of human consumption drugs in water, *Rev Cubana Hig Epidemiol.* 47 (2009).
- [316] Office fédéral de l'environnement OFEV., Déversement de substances organiques en traces dans les eaux. Rapport explicatif relatif à la modification de l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux), OEaux. 2012 (2009).
- [317] V.J. Pereira, K.G. Linden, H.S. Weinberg, Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water, *Water Res.* 41 (2007) 4413-4423.
- [318] M.V. Ngouyap Mouamfon, W. Li, S. Lu, Z. Qiu, N. Chen, K. Lin, Photodegradation of sulphamethoxazole under UV-light irradiation at 254 nm, *Environ. Technol.* 31 (2010) 489-494.
- [319] J. Choi, M. Terazima, Photochemical reaction of 2-nitrobenzaldehyde by monitoring the diffusion coefficient, *J Phys Chem B.* 107 (2003) 9552-9557.
- [320] G. Bonetti, A. Vecchi, C. Viappiani, Reaction volume of water formation detected by time-resolved photoacoustics: Photoinduced proton transfer between o-nitrobenzaldehyde and hydroxyls in water, *Chemical Physics Letters.* 269 (1997) 268-273.
- [321] M.V. George, J.C. Scaiano, Photochemistry of o-nitrobenzaldehyde and related studies, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 492-495.
- [322] S. Cheng, P. Song, S. Yang, H. Yin, K. Han, Fluorescence and solvent-dependent phosphorescence studies of o-nitrobenzaldehyde: A combined experimental and theoretical investigation, *Physical Chemistry Chemical Physics.* 12 (2010) 9067-9074.



Anexo I: Publicaciones

7. ANEXO I: PUBLICACIONES

Se detallan a continuación las publicaciones científicas que han derivado del trabajo realizado durante esta tesis:

7.1. COMUNICACIONES A CONGRESOS

- N. De la Cruz, V. Romero, R. F. Dantas, P. Marco, J. Giménez y S. Esplugas, "Photocatalytic Treatment of Metoprolol and Propranolol", *6th European Meeting on Solar Chemistry & Photocatalysis: Environmental Applications*, congreso internacional, organizado por Institute of Chemical Technology of Prague, Praga, 13-16 de Junio de 2010.
- N. De la Cruz, R. F. Dantas, J. Giménez y S. Esplugas, "Photocatalytic treatment of propranolol: a comparison of artificial and natural solar radiation", *IWA Specialist Conference - Water & Industry 2011 international conference*, congreso internacional, organizado por IWA y la Universidad de Valladolid, Valladolid, 1-4 de Mayo de 2011.
- N. De la Cruz, R. F. Dantas, J. Giménez y S. Esplugas, "Abatement of the pharmaceutical propranolol by TiO₂ photocatalysis under artificial and natural solar radiation", *12^o Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química*, congreso internacional, organizado por SEQUI, Barcelona, 15-18 de Noviembre de 2011.
- N. De la Cruz, V. Romero, R.F. Dantas, J. Giménez y S. Esplugas, "Photolysis and TiO₂-photocatalysis of propranolol: solar and artificial light", *6th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, congreso internacional, organizado por IAWQ y CUTEC, Goslar, Alemania, 7-9 de Mayo de 2012.
- V. Romero, N. De la Cruz, Renato F. Dantas, P. Marco, J. Giménez y S. Esplugas, "Abatement of Metoprolol by heterogeneous photocatalysis process: artificial and solar radiation", *6th International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, congreso internacional, organizado por IAWQ y CUTEC, Goslar, Alemania, 7-9 de Mayo de 2012.
- C Pulgarín, N. De la Cruz, J. Giménez, S. Esplugas, D. Grandjean y L.F. de Alencastro, "Degradation of 32 Emergent Contaminants by solar and UV light in Neutral Photo-Fenton applied on Domestic Wastewater Effluent Previously Treated by Activated Sludge", *7th European Meeting on Solar Chemistry & Photocatalysis: Environmental Applications*, congreso internacional, organizado por Faculdade de Engenharia – Universidade do Porto y Sociedade Portuguesa de Química, Oporto, 17-20 de Junio de 2012.
- N. De la Cruz, V. Romero, R.F. Dantas, P. Marco, J. Giménez y S. Esplugas, "Photocatalytic treatment of Metoprolol and Propranolol: comparison between laboratory and solar plant",

7th European Meeting on Solar Chemistry & Photocatalysis: Environmental Applications, congreso internacional, organizado por Faculdade de Engenharia – Universidade do Porto y Sociedade Portuguesa de Química, Oporto, 17-20 de Junio de 2012.

- N. De la Cruz, V. Romero, R.F. Dantas, J. Giménez y S. Esplugas, "o-nitrobenzaldehyde actinometry in the presence of suspended TiO₂ for photocatalytic reactors", *7th European Meeting on Solar Chemistry & Photocatalysis: Environmental Applications*, congreso internacional, organizado por Faculdade de Engenharia – Universidade do Porto y Sociedade Portuguesa de Química, Oporto, 17-20 de Junio de 2012.
- B. Bayarri, N. De la Cruz, V. Romero, R.F. Dantas, P. Marco, J. Giménez y S. Esplugas, "Eliminación de contaminantes emergentes mediante fotocatalisis solar: estudios de viabilidad y modelización", *X Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas*, congreso nacional, organizado por CIESOL, Almería, 4-6 de Octubre de 2012.
- N. De la Cruz, B. Bayarri, R. F. Dantas, J. Giménez y S. Esplugas, "Photocatalysis of the emergent contaminant propranolol. kinetics and degradation mechanism in waters", *Fourth International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP4)*, congreso internacional, organizado por Institute of Chemical Technology, Praga, 23-27 de Junio de 2013.

7.2. ARTÍCULOS PUBLICADOS

- **P.1:** V. Romero, N. De la Cruz, R.F. Dantas, P. Marco, J. Giménez y S. Esplugas, "Photocatalytic Treatment of Metoprolol and Propranolol", *Catalysis Today*, 161, 115–120 (2011).
- **P.2:** N. De la Cruz, R.F. Dantas, J. Giménez y S. Esplugas, "Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: solar and artificial light", *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131, 249-256 (2013).
- **P.3:** N. De la Cruz, J. Giménez, S. Esplugas, D. Grandjean, L.F. de Alencastro y C. Pulgarín, "Degradation of 37 emergent contaminants by UV and neutral Fenton and photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge", *Water Research*, 46, 1947-1957 (2012).
- **P.4:** N. De la Cruz, L. Esquius, D. Grandjean, A. Magnet, A. Tungler, L.F. de Alencastro and C. Pulgarín, "Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant", *Water Research*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>.
- **P.5:** N. De la Cruz, V. Romero, R.F. Dantas, P. Marco, B. Bayarri, J. Giménez y S. Esplugas, "o-nitrobenzaldehyde actinometry in the presence of suspended TiO₂ for photocatalytic reactors", *Catalysis Today*, 209, 209-214 (2013).

A continuación se muestran los artículos completos:



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol

V. Romero, N. De la Cruz, Renato F. Dantas, P. Marco, J. Giménez ^a, S. Esplugas

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, C/Martí i Franqués, 1, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 3 November 2010

Keywords:
Advanced oxidation process
Photocatalysis
Metoprolol
Propranolol
 β -Blocker
Toxicity
Biodegradability

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate and compare the effect of an advanced oxidation process, the photocatalysis, on the removal of two emerging contaminants in water; the pharmaceuticals metoprolol tartrate salt (MET) and propranolol hydrochloride (PRO). The analyzed parameters were pharmaceutical removal, total organic carbon (TOC), specific UV absorbance (SUVA), chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), toxicity and formed intermediates. Besides, the optimal photocatalyst concentration was determined. Afterwards, photocatalytic experiments were carried out with 0.4 g L⁻¹ of TiO₂ as suspended catalyst and a Xenon lamp (Philips XOP 15-06, 1000 W) as irradiation source. According to the results, after 240 min of irradiation, a removal near to 94% was obtained for both compounds. After 360 min of treatment, a mineralization degree in the vicinity of 55% was observed. Biodegradability index (BOD₅/COD) improved from values close to zero (raw solution) up to 0.4 and 0.6 for MET and PRO. The acute toxicity measured by the inhibition percentage of bioluminescence from *Vibrio fischeri* indicates that the photocatalytic treatment of this kind of compounds promotes toxicity reduction. According to the experimental results, photocatalysis appears as a useful technique for the degradation of both β -blockers.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Environmental problems represent an increasing concern in our society and the treatment of different pollutants receives more and more attention. In this way, the emerging pollutants imply a new challenge. Among them, pharmaceuticals are an increasing problem, because, nowadays, they appear at low concentrations in surface waters. However, their increasing consumption [1] due to the increase of the world population and its age means that they can appear at high concentrations in a few years, if measures are not taken. Drugs in waters come from hospitals, pharmaceutical industry or from domestic waters, by rejected drugs not used or by human excretions, because they are partially metabolized by the body and excreted [2].

Once in the sewage treatment plants, the complete removal of these pharmaceuticals cannot be assured by conventional water treatment methods because of the recalcitrant nature of many of these compounds. In addition, the amount of these compounds is continuously increasing and they can arrive to be ecotoxicological important [2], because of their biological activity, causing potential environmental impact. Ecotoxicological studies show that aquatic organisms are sensitive to these substances.

Metoprolol tartrate salt (MET) and propranolol hydrochloride (PRO) are two β -blockers which may be considered as emerging contaminants, which have not been deeply studied yet. Both are used for several diseases such as hypertension, angina pectoris, cardiovascular system and lately chronic heart failure [3–6]. Propranolol has the highest acute and chronic toxicity within the class of the β -blockers, followed by metoprolol [7–9]. These two β -blockers have been detected in surface waters [10–12] and, in addition, this kind of compounds appear in sewage treatment plants, and they cannot be totally eliminated [7,12–17]. Due to the potential environmental effects of the target compounds, alternative treatments should be tested. Advanced oxidation processes (AOPs) appear as a good alternative. Some references report the treatment of these drugs by different oxidation processes. Metoprolol can be degraded by UV/H₂O₂ [18,19], photo-Fenton [5,18], ozonation [20], UV/O₃, O₃/H₂O₂ [19] and photocatalysis [5,6]. On the other hand, the AOPs used to treat propranolol which have been studied are: ozonation [21,22], photodegradation [23,24], UV/H₂O₂ [22,25], UV/O₃ [25], O₃/H₂O₂ [25], photocatalysis [6,22].

Previous reports, which have studied the effect of photocatalysis on metoprolol and propranolol, provided data of degradation, kinetics, effect of the pH, intermediates and degradation pathways [6]. Besides, toxicity tests (*Synchococcus inopollentis* and *Brachyionus calyciflorus*) have also been studied [22]. Although previous works attempted to investigate the degradation of MET and PRO by photocatalysis, this work contributes with experiments carried

^a Corresponding author. Tel.: +34 934001250; fax: +34 934001251.

E-mail addresses: j.gimenez.f@ub.edu (J. Giménez), sarita.esplugas@ub.edu (S. Esplugas).

Photocatalytic Treatment of Metoprolol and Propranolol

V. Romero, N. De la Cruz, Renato F. Dantas, P. Marco, J. Giménez* and S. Esplugas

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, C/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain. Tel. +34934021293. FAX +34934021291. E-mail: j.gimenez.fa@ub.edu, santi.esplugas@ub.edu

Abstract

The aim of this study was to investigate and compare the effect of an advanced oxidation process, the photocatalytic technique, on the removal of two emergent contaminants in water; the pharmaceuticals metoprolol tartrate salt (MET) and propranolol hydrochloride (PRO). The analyzed parameters were pharmaceutical removal, Total Organic Carbon (TOC), Specific UV Absorbance (SUVA), Chemical Oxygen Demand (COD), Biochemical Oxygen demand (DBO₅), toxicity and formed intermediates. Besides, the optimal photocatalyst concentration was determined. Afterwards, photocatalytic experiments were carried out with 0.4 g L⁻¹ of TiO₂ as suspended catalyst and a Xenon lamp (Philips XOP 15-OF, 1000 W) as irradiation source. According to the results, after 240 minutes of irradiation, a removal near to 94 % was obtained for both compounds. After 360 minutes of treatment a mineralization degree in the vicinity of 55 % was observed. Biodegradability index (BOD₅/COD) improved from values close to zero (raw solution) up to 0.4 and 0.6 for MET and PRO. The acute toxicity measured by the inhibition percentage of bioluminescence from *Vibrio fischeri* indicates that the photocatalytic treatment of this class of compounds promotes toxicity reduction. According to experimental results, photocatalysis appears as a useful technique for the degradation of both β -blockers.

Keywords advanced oxidation process; photocatalysis; metoprolol; propranolol; β -blocker; toxicity; biodegradability

1. Introduction

Environmental problems represent an increasing concern in our society and the treatment of different pollutants receives more and more attention. In this way, the emerging pollutants imply a new challenge. Among them, pharmaceuticals are an increasing problem, because, nowadays, they appear at low concentrations in surface waters. However, their increasing consumption [1] due to the increase of the world population and the age of this population means that they can appear at high concentrations in the next future if measures are not taken. Drugs in waters come from hospitals, pharmaceutical industry or from domestic waters by rejected drugs not used or human excretions as they are partially metabolized for the body and excreted [2].

Once in the sewage treatment plants, the complete removal of these pharmaceuticals cannot be assured by conventional water treatment methods because of the recalcitrant nature of many of these compounds. In addition, this kind of compounds is constant accumulating and they can manage to be ecotoxicological important [2] due to their biological activity, causing potential environmental impact. Ecotoxicological studies show that aquatic organisms are sensitive to these substances.

Metoprolol tartrate salt (MET) and propranolol hydrochloride (PRO) are two β -blockers which may be considered as emerging contaminant not very deep studied. Both are used for several diseases such as hypertension, angina pectoris, cardiovascular system and lately chronic heart failure [3-6]. Propranolol has the highest acute and chronic toxicity within the class of the β -blockers, followed by metoprolol [7-9]. These two β -blockers have been detected in surface waters [10-12] and, in addition, this kind of compounds appear in sewage treatment plants and cannot be totally eliminated [7, 12-17]. Due to the potential environmental effects of the target compounds, alternative treatments have to be tested. Advanced Oxidation Processes (AOPs) appear as a good alternative. Some references report the treatment of these drugs by different oxidation processes. In the case of the metoprolol, it can be degraded by UV/H₂O₂ [18,19], photo-Fenton [5,18] Ozonation [20], UV /O₃, O₃/H₂O₂ [19] and photocatalysis [5,6]. On the other hand, the AOPs used to treat propranolol which have been studied are: Ozonation [21,22], photodegradation [23,24], UV/H₂O₂ [22,25], UV/O₃ [25], O₃/H₂O₂ [25], photocatalysis [6, 22].

Previous reports, which have studied the effect of photocatalysis on metoprolol and propranolol, provided data of degradation, pseudo first order kinetics, effect of the pH, intermediates and degradation pathways [6]. Besides, toxicity tests (*Synechococcus leopoliensis* and *Brachyonus calyciflorus*) have been also studied [22].

The aim of this work is to test the possibilities of a photocatalytic treatment of MET and PRO by using TiO₂ in suspension as catalyst for their removal. In addition, the evolution of some lumped parameters as TOC, COD, BOD, SUVA and toxicity (*Vibro fischeri*) will give important information about the degradation of the main pollutants and their reaction.

2. Material and methods

2.1. Chemicals

Aqueous pharmaceutical solutions were prepared in Milli Q water with MET [56392-17-7] and PRO [318-98-9], which were purchased from Sigma-Aldrich Chemical Co. (Spain). Synthetic amorphous titanium dioxide (Degussa P-25, Spain) was used as received.

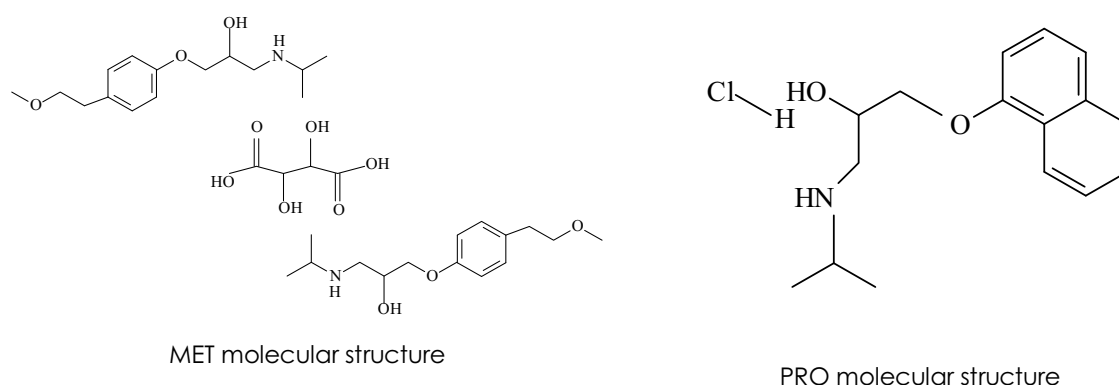


Fig. 1: β -blockers molecular structures.

2.2. Analytical procedures

The target compounds concentrations were monitored by a high-performance liquid chromatograph (HPLC) from Waters using a SEA 18 5 μ m 15x0,46 Teknokroma column, and a Waters 996 photodiode array detector using the Empower Pro software 2002 Water Co. Operational conditions of each HPLC analysis are shown in Table 1. In order to remove the catalyst, before the HPLC analysis, samples were filtered with a polyethersulfone membrane filter of 0.45 μ m.

Table 1: HPLC operational conditions

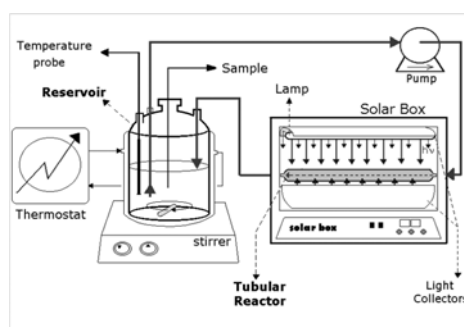
	Mobile phase composition	Flow-rate (mL/min) ^a	Injection volume (μL)	λ Detection (nm)	T (°C)
MET	Acetonitrile ^b –Water pH3 (20–80)	0.85	10	221.9	25
PRO	Acetonitrile ^b –Water pH3 (50–50)	0.80	10	213.7	25

a All in isocratic mode. b HPLC-gradient grade. Panreac 99.9%.

Total organic carbon (TOC) was measured in a Shimadzu TOC-V CNS instrument. Spectrophotometric measurements to obtain MET and PRO absorption spectrum were carried out in a Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 20 (220–700 nm range) spectrophotometer. Biochemical oxygen demand (BOD₅) determinations were carried out according to the Standard Methods (5120) by the OxiTop® procedure. To analyze the chemical oxygen demand (COD), the Standard Methods (5220D) procedures were followed. pH was measured by a Crison GLP 22 instrument. The ecotoxicity of the samples were measured by the acute toxicity using Microtox tests, where the inhibition of *Vibrio fischeri* bioluminescence at 15 min of incubation was determined. For the intermediates identification, samples were analyzed by the electrospray ionization/mass spectrometry using a electrospray (ion spray) ESI-MS, and a LC-MSD-TOF (2006) mass spectrometer.

2.3. Photoreactor

A stirred reservoir tank (1.0 L) was filled with the pharmaceutical - TiO₂ (suspended) aqueous solution. The aqueous suspension was continuously pumped (peristaltic pump Ecoline VC-280 II, Ismatec) into the Solarbox (Co.fo.me.gra 220 V 50 Hz) and recirculated to the reservoir tank with a flow of 0.65 L min⁻¹. In the Solarbox, the Duran tubular photoreactor (0.078 L) was irradiated by a Xe-OP lamp (Phillips 1 kW) with a photon flux equal to 3.34 10⁻⁵ Einstein s⁻¹ (290–400 nm), determined by uranyl oxalate actinometry [26]. (In order to keep the solution at 25 °C, the jacket temperature of the stirred tank was controlled with an ultra-thermostat bath (Haake K10). All connections and pipes employed were made of Teflon and/or glass material to avoid losses by adsorption. The installation is depicted in Figure 2.

**Fig. 2:** Experimental equipment and instrument design.

3. Results and discussion

In order to facilitate the understanding of the reaction between ·OH radicals and the pharmaceuticals structure, their molecular structures are given below.

As shown in Figure 1, pharmaceutical solutions were not prepared with the pure compound. The salt present in the MET commercial form have had influence on analytical measurements, and have to be taken into account in the assessment of MET photocatalytic degradation.

As a first step, blank experiments were carried out to verify the influence of secondary source of errors in the results. Blank experiments of photolysis, adsorption and stripping were performed, accomplishing a maximum error of 4.7 % for MET, and 9.0 % for PRO.

Reproducibility experiments were carried out as well, obtaining a standard deviation average of 0.33 on the pharmaceutical removal for MET, and 2.24 for PRO.

3.1 MET and PRO removal

The initial pharmaceutical concentration solution chosen was 50 mg L⁻¹. Experiments with pharmaceuticals concentration close to the range detected in real water samples were not possible due to analytical limitations. Before carrying out the assessment of the pharmaceuticals removal, the determination of the best catalyst concentration for our system was attempted.

3.1.1 Influence of TiO₂ concentration

A scanning of TiO₂-catalyst concentration was performed for both compounds. Figure 3 shows the pharmaceuticals removal after 360 minutes of treatment versus TiO₂ concentration. The experiment lasted about 360 minutes to ensure the total pharmaceutical removal from the solution. TiO₂ ranged from 0.05 and 0.5 g L⁻¹, which were chosen as the most used concentrations found on the literature surveillance. For both compounds, the final removal increased when the catalyst did it. Although the highest catalyst concentration (0.5 g L⁻¹) achieved the best result, the concentration of 0.4 g L⁻¹ appeared to be the best condition investigated because catalyst deposition in the reactor when working at higher concentrations can appear.

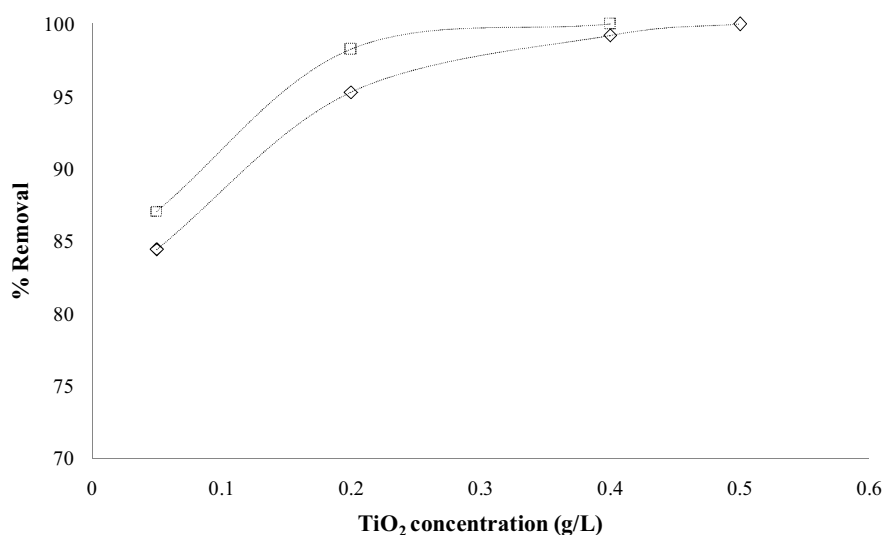


Fig. 3: MET and PRO scan TiO₂-catalyst concentration at 6 hours of experiment.

◇ = PRO; □ = MET.

3.1.2 Compounds removal and kinetics

Working with 0.4 g TiO₂ L⁻¹, the removal of the two compounds was followed during the photocatalysis process (Fig. 4). The treatment was able to completely remove MET and PRO after 300 and 360 minutes of irradiation, respectively. To quantify the β-blockers removal rate, the pseudo-first order kinetic constant was calculated. *k* values could be obtained from slopes of the regression curves representing $-\ln(C/C_0)$ vs time, within the period of 300 minutes. Constant values obtained were $0.0113 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for MET and $0.0118 \pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for PRO. Thus, it can be assumed that the studied compounds have similar degradation behavior when treated by a photocatalytic treatment. The pH of the treated samples decreased slowly along the reaction time, standing at acidic condition during all the reaction.

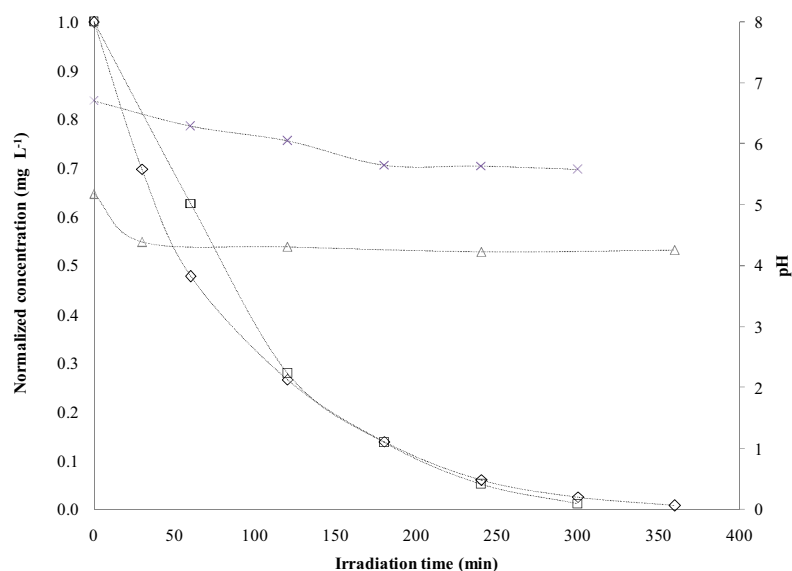


Fig. 4: MET and PRO photocatalysis removal, using 0.4 g TiO₂ L⁻¹.

□ = MET; ◇ = PRO; x = pH_{MET}; Δ = pH_{PRO}.

3.2 Intermediates oxidation and identification

3.2.1 Mineralization, oxidation and aromaticity

Figure 7 represents the normalized TOC and COD concentration during the photocatalytic process. The mineralization and oxidation profile, represented as the TOC and COD removal, decreased significantly during the irradiation time, achieving values near 55 % after 360 minutes. It is remarkable that TOC and COD removal reached high values, indicating that the oxidation of intermediates promoted a continuous cleavage of the initial organic structures. Aromaticity, represented by SUVA, which is a measure that indicates the DOC aromatic content, was determined. SUVA is calculated by measuring the DOC and the UV absorbance at 254 nm of a 0.45 μm filtered water sample. Unexpectedly, a global increase of aromaticity appeared. Scanning it during the experiment, could be seen an increase of it in the first hours (Fig. 5), to lead to a final decrease of it at six hours of irradiation, where the value goes down, but being still higher than the initial one.

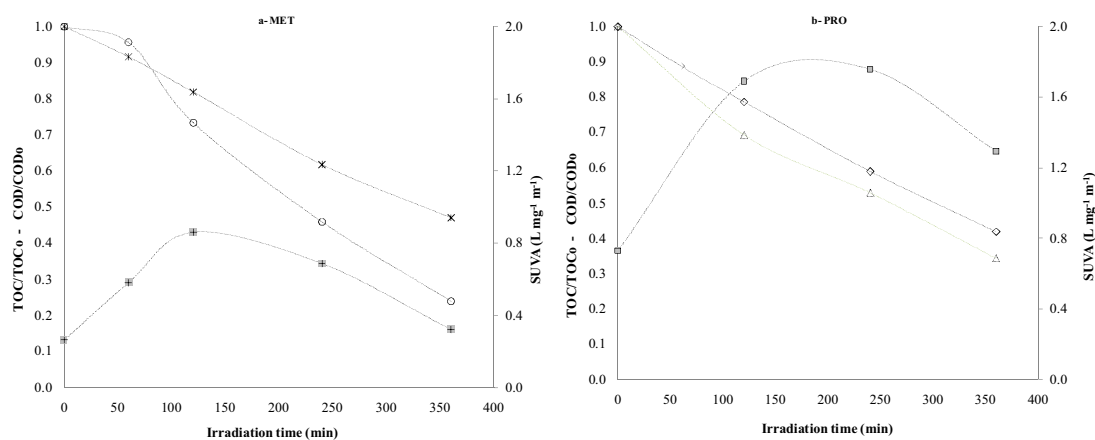


Fig. 5: TOC, COD and SUVA for PRO and MET photocatalysis, using 0.4 g TiO₂ L⁻¹.

* = TOC_{MET}; o = COD_{MET}; + = SUVA_{MET}; ◇ = TOC_{PRO}; Δ = COD_{PRO}; □ = SUVA_{PRO}

3.2.2 Intermediates identification

Intermediates identification was carried out in samples collected in the range of 180-360 minutes of treatments, where intermediates chromatographic picks had high intensity. Several ions mass were identified during the β -blockers photocatalytic degradation. The m/z (mass-to-charge ratio) are shown in table 2.

Table 2: Intermediates proposed structures for the photocatalytic degradation of MET and PRO

Compound	m/z (+)	Molecular formula	Proposed Structure
Metoprolol	268	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	
A	300	C ₁₅ H ₂₅ NO ₅	
B	318	C ₁₅ H ₂₇ NO ₆	
C	134	C ₆ H ₁₅ NO ₂	
Propranolol	260	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	
A'	266	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄	
B'	282	C ₁₄ H ₁₉ NO ₅	
C'	292	C ₁₆ H ₂₁ NO ₄	
D'	308	C ₁₆ H ₂₁ NO ₅	

According to the proposed structures, the oxidation of PRO takes place mainly by the cleavage of the naphthalene ring. However, primary to this step of oxidation, the continuous hydroxylation of the aromatic ring should occur. Although, the intermediate B' and D' would be formed due to an additional -OH attack on the amino group, this pathway of oxidation is not favored in the experimental condition used. As the pKa of PRO is about 9.42 [23], the reactivity of the amino group is very weak. The step of oxidation on the amino group could be considered as a secondary reaction pathway, occurring only when the oxidized naphthalene ring became less reactive. Concerning the MET oxidation, a similar degradation pathway is proposed. Hydroxyl radical are supposed primary to attack the aromatic ring, afterwards additional hydroxylation would occur. As already commented, some intermediates would come from the -OH attack

on the amino group as a secondary reaction center, which was the case of the proposed intermediate B. Intermediate C, would come from the more advanced oxidation state, when the aromatic ring is completely oxidized.

3.3 Biodegradability and toxicity assessment

In order to evaluate the suitability of the photocatalytic treatment in waters containing β -blockers, the biodegradability and toxicity tests were performed along the reaction time. For both compounds, the biodegradability (BOD_5/COD) of the un-treated solution was near zero, indicating that the target compounds solutions are not biodegradable. Nevertheless, the continuous oxidation of the compounds promoted by the reaction with hydroxyl radicals favored the formation of more biodegradable compounds during the photocatalytic process. Figure 6 presents the biodegradability profile of the formed intermediates during the photocatalytic process. MET oxidation led to a gradual formation of more biodegradable compounds since the first minutes of reaction, achieving at the final of the irradiation time a biodegradability indicator value (BOD_5/COD) higher than 0.4. In the case of PRO, the biodegradability improvement was not observed until 250 minutes of treatment. At the end of the experiment (360 minutes), the formation of products with high biodegradability was observed. Therefore, for the treatment of waters contaminated with PRO, the treatment time is an important factor in order to improve the biodegradability of the effluent. To complement the information about the hazardousness of a treated effluent to the environment, the toxicity assessment was also carried out. The toxicity of the treated samples presented different trends. Figure 6a shows that the oxidation of MET promoted the overall toxicity reduction of the sample since the beginning of the treatment. On the other hand, PRO photocatalytic treatment (Fig. 6b) induced to a first step of oxidation where the formed intermediates are more toxic than the primary compound, then after 30 minutes of irradiation, the toxicity decreases constantly achieving after 360 minutes a lower toxicity value. Consequently, this behavior confirms the importance of the reaction time in the case of the treatment of waters containing PRO.

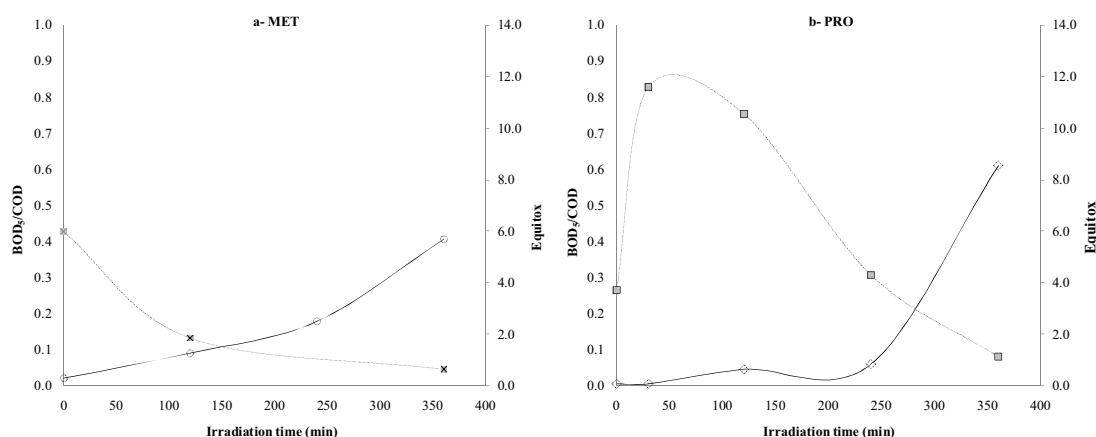


Fig. 6: BOD_5/COD and equitox for MET and PRO photocatalysis, using $0.4 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$.

○ = BOD_5/COD_{MET} × = $Equitox_{MET}$ ◇ = BOD_5/COD_{PRO} □ = $Equitox_{PRO}$

4. Conclusions

- At the used experimental conditions, photocatalytic treatment was proved to be an effective method to achieve mineralization degrees in the vicinity of 55% for waters containing β -blockers MET and PRO.
- The tested compounds presented similar removal rate by photocatalysis. After 360 minutes of treatment, with 0.4 g L^{-1} of catalyst, both compounds were totally removed.
- The oxidation of MET and PRO are accomplished mainly due to the $\cdot OH$ attack on the aromatic rings with the posterior cleavage of the naphthalene group in the case of PRO and formation of aliphatic compounds after MET oxidation.
- Biodegradability of the samples increased with time. However, in the case of PRO, the biodegradability starts to increase only after 4 hours of treatment, implying that the irradiation time is an important factor.

- 360 minutes of irradiation promoted the decrease of the overall toxicity of the samples. Nevertheless, a toxicity peak is observed in the first minutes of reaction of the PRO solution.

Acknowledgements

Authors are grateful to Spanish Ministry of Education and Science (CICYT Project CTQ2008-01710 and Consolider-Ingenio NOVEDAR 2010 CSD2007-00055) for funds received to carry out this work, and Spanish Ministry of Science and Innovation (FPI research fellowship, ref. BES-2009-022963).

Bibliography

- M. Grung, T. Kallqvist, S. Sakshaug, S. Skurtveit, K. Thomas, Environmental assessment of Norwegian priority pharmaceuticals based on the EMEA guideline, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **71** (2008) 328.
- L. Santos, A. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Deleure-Matos, M. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials*, **175** (2010) 45.
- J. Franciosa, β -adrenergic blocking agents: past, present, and future perspectives. *Coronary Artery Disease*, **10** (1999) 369.
- The merck Index, 12th ed., Entry # 6235.
- F. Rivas, O. Gimeno, T. Borralho, M. Carbajo, UV-C radiation based methods for aqueous metoprolol elimination, *Journal of Hazardous Materials*, **179** (2010) 357.
- H. Yang, Taicheng An, G. Li, W. Song, W. Cooper, H. Luo, X. Guo, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: a case of β -blockers, *Journal of Hazardous Materials*, **179** (2010) 834.
- M. Maurer, B. Richle, C. Schaffner, A. Alder, Elimination of β -blockers in sewage treatment plants, *Water Research*, **41** (2007) 1614.
- A. Munch Christensen, B. Markussen, A. Baun, B. Halling-Sørensen, Probabilistic environmental risk characterization of pharmaceuticals in sewage treatment plant discharges, *Chemosphere*, **77** (2009) 351.
- K. Fent, A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology*, **76** (2006) 122.
- M. Gros, M. Petrovic, A. Ginebreda, D. Barceló, Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes, *Environment International*, **36** (2010) 15.
- M. Gros, M. Petrovic, D. Barceló, Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (Northeast Spain), *Environmental Toxicology and Chemistry*, **26** (2007) 1553.
- C.M. Coetsier, S. Spinelli, L. Lin, Discharge of pharmaceutical products (PPs) through a conventional biological sewage treatment plant: MECs vs PECs?, *Environment International*, **35** (2009) 787.
- J.L. Zhou, Z.L. Zhang, E. Banks, Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water, *Journal of Hazardous Materials*, **166** (2009) 655.
- T. A. Ternes, Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples, *Trac - Trends in Analytical Chemistry*, **20** (2001) 419.
- D.L. Sedlak, K. Pinkston, C.H. Huang, Occurrence Survey of Pharmaceutically Active Compounds, *AWWA Research Foundation*, Denver, CO, USA, 2005.
- R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*, **50** (2003) 1319.
- M. Gros, M. Petrovic, D. Barceló, Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters, *Talanta*, **70** (2006) 678.
- F. Benitez, F. Real, J. Acero, Removal of selected pharmaceuticals in waters by photochemical processes, *Chem Technol. Biotechnol.*, **84** (2009) 1186.
- I.H. Kim, H. Tanaka, T. Iwasaki, Classification of the degradability of 30 pharmaceuticals in water with ozone and H₂O₂, *Water Science Technology*, **57** (2008) 195.
- N. Vieno, H. Harkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant, *Environ. Sci. Technol.*, **41** (2007) 5077.
- J. Benner, T. Ternes, Ozonation of Propranolol: Formation of Oxidation Products, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (2009) 5086.
- R. Andreozzi, L. Campanella, B. Frayse, Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals, *Water Science and Technology*, **50** (2004) 23.
- I. Kim, H. Tanaka, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environment International*, **35** (2009) 793.
- A. Píram, A. Salvador, C. Verne, Photolysis of β -blockers in environmental waters, *Chemosphere*, **73** (2008) 1265.
- [25] I.H. Kim, N. Yamashita, Y. Kato, Discussion on the application of UV/H₂O₂, O₃ and O₃/UV processes as technologies for sewage reuse considering the removal of pharmaceuticals and personal care products, *Water Science and Technology*, **59** (2009) 945.
- [26] A. Braun, M.T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical Technology*, Wiley, 1991.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light

N. De la Cruz, R.F. Dantas, J. Giménez ^a, S. Esplugas

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, C/Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 4 July 2012
Received in revised form 28 September 2012
Accepted 2 October 2012
Available online 11 October 2012

Keywords:
Emerging contaminants
Propranolol
Advanced oxidation process
Direct photolysis
Photocatalysis
TiO₂
Solar
Xe-lamp

ABSTRACT

This study focuses on the removal of the pharmaceutical propranolol (PRO) by direct photolysis and TiO₂ photocatalysis. Two different devices were employed, one at laboratory scale with artificial light (Xe-lamp) and the other one at pilot scale using solar irradiation. The solar plant was based on CPC's photoreactors. Solar radiation was quantified by a radiometer. To compare both devices, radiation was also measured using actinometry. PRO degradation and mineralization were assessed to establish the feasibility of both treatments.

For direct photolysis, the influence of wavelength ranges was evaluated. In addition, reactors made with different materials (quartz and Duran) were also tested. Significant PRO degradation could be observed employing quartz reactors in both devices. PRO removal achieved after 240 min was 77% and 71% for the solar and the laboratory device, respectively. However, mineralization accomplished resulted to be negligible (7% and 2%).

For photocatalysis, different TiO₂ concentrations (0.1, 0.2, 0.4 g L⁻¹) were tested. When 0.4 g L⁻¹ was used, the best results could be observed in both installations. PRO degradation percentages achieved after 240 min were 81% at the solar plant and 94% at laboratory. Meanwhile, mineralization reached was 30% and 41% in solar plant and laboratory device respectively.

In order to compare the different catalyst loads at the two devices, kinetics were evaluated as a function of time and energy involved. As TiO₂ concentration increased, higher reaction rates were obtained in both devices. In general, the laboratory device gave rates 1.1–1.5 times higher than the solar installation.

Biodegradability (BOD₅/COD), oxidation (COD) and toxicity (algae *Chlorella vulgaris*) evolution during solar photocatalysis were followed. Biodegradability improved slightly from 0 to 0.06 after 270 min for the solar device, remaining non-biodegradable. Toxicity, measured in percentage of photosynthesis inhibition, decreased with treatment time. Oxidation of intermediates was observed, as COD underwent a reduction of 30% after 270 min.

This article also provides a section comparing different techniques found in literature employed for PRO abatement.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Occurrence, impact and removal, from waters, of pharmaceuticals, considered as emerging contaminants (ECs), has been the target of many studies in the last decades [1–7].

Pharmaceuticals found in wastewaters come from hospitals, pharmaceutical industry or domestic wastewater as rejected drugs not used or from human excretions, as they are partially metabolized by human bodies [4]. The particularity of these chemicals is that conventional sewage treatment plants (STP) are not able to completely degrade them. Thus, pharmaceuticals fate ends up

being surface or sea waters, where they can cause adverse effects due to their biological potency toward flora, fauna, and humans [8–11].

Among pharmaceuticals, we found propranolol (PRO). It is a sympatholytic non-selective beta blocker. Sympatholytics are used to treat hypertension, anxiety and panic. It was the first successful beta blocker developed. This drug has been reported to be found in the aquatic environment, including waste water [12–17]. Its removal in STP is recognized to be less than 20%. Moreover, adsorption is the dominant mechanism of removal for this compound instead of biodegradation [8]. Several studies have also inform about the potential toxic effects of this pharmaceutical [4,18–20].

Advanced oxidation processes (AOPs) constitute a promising technology for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals [21,22]. These techniques are based on the generation of

^a Corresponding author. Tel.: +34 934021252; fax: +34 934021231.
E-mail address: j.gimenez.fal@ub.edu (J. Giménez).

Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: solar and artificial light

N. De la Cruz*, R. F. Dantas, J. Giménez, S. Esplugas

Department of Chemical Engineering. Faculty of Chemistry. University of Barcelona. C/ Martí i Franquès, 1. 08028 Barcelona. Spain. Tel. +34934039789. FAX +34934021291. *(E-mail: nat.delacruz@ub.edu)

ABSTRACT

This study focuses on the removal of the pharmaceutical Propranolol (PRO) by direct photolysis and TiO₂ photocatalysis. Two different devices were employed, one at laboratory scale with artificial light (Xe-lamp) and the other one at pilot scale using solar irradiation. The solar plant was based on CPCs photoreactors. Solar radiation was quantified by a radiometer. To compare both devices, radiation was also measured using actinometries. PRO degradation and mineralization were assessed to establish the feasibility of both treatments.

For direct photolysis, the influence of wavelength ranges was evaluated. In addition, reactors made with different materials (quartz and Duran) were also tested. Significant PRO degradation could be observed employing quartz reactors in both devices. PRO removal achieved after 240 min was 77% and 71% for the solar and the laboratory device, respectively. However, mineralization accomplished resulted to be negligible (7% and 2%).

For photocatalysis, different TiO₂ concentrations (0.1, 0.2, 0.4 g L⁻¹) were tested. When 0.4 g L⁻¹ was used, the best results could be observed in both installations. PRO degradation percentages achieved after 240 min were 81% at the solar plant and 94% at laboratory. Meanwhile, mineralization reached was 30% and 41% in solar plant and laboratory device respectively.

In order to compare the different catalyst loads at the two devices, kinetics were evaluated as a function of time and energy involved. As TiO₂ concentration increased, higher reaction rates were obtained in both devices. In general, the laboratory device gave rates 1.1~1.5 times higher than the solar installation.

Biodegradability (BOD₅/COD), oxidation (COD) and toxicity (algae *Chlorella vulgaris*) evolution during solar photocatalysis were followed. Biodegradability improved slightly from zero to 0.06 after 270 min for the solar device, remaining non-biodegradable. Toxicity, measured in percentage of photosynthesis inhibition, decreased with treatment time. Oxidation of intermediates was observed, as COD underwent a reduction of 30% after 270 min.

This article also provides a section comparing different techniques found in literature employed for PRO abatement.

KEY WORDS

emerging contaminants; propranolol; advanced oxidation process; direct photolysis; photocatalysis; TiO₂; solar; Xe-lamp

1. INTRODUCTION

Occurrence, impact and removal, from waters, of pharmaceuticals, considered as Emerging Contaminants (ECs), has been the target of many studies in the last decades [1-7].

Pharmaceuticals found in wastewaters come from hospitals, pharmaceutical industry or domestic wastewater as rejected drugs not used or from human excretions, as they are partially metabolized by human bodies [4]. The particularity of these chemicals is that conventional Sewage Treatment Plants (STP) are not able to completely degrade them. Thus, pharmaceuticals fate ends up being surface or sea waters, where they can cause adverse effects due to their biological potency towards flora, fauna, and humans [8-11].

Among pharmaceuticals, we found Propranolol (PRO). It is a sympatholytic non-selective beta blocker. Sympatholytics are used to treat hypertension, anxiety and panic. It was the first successful beta blocker developed. This drug has been reported to be found in the aquatic environment, including wastewater [12-17]. Its removal in STP is recognized to be less than 20%. Moreover, adsorption is the dominant mechanism of removal for this compound instead of biodegradation [8]. Several studies have also inform about the potential toxic effects of this pharmaceutical [4, 18-20].

Advanced oxidation processes (AOPs) constitute a promising technology for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals [21, 22]. These techniques are based on the generation of hydroxyl radicals, the second highest known oxidant species. Thus, these processes are able to oxidize and mineralize almost every organic compound.

Among AOPs, photocatalysis has shown a great potential as a low-cost, environmental friendly and sustainable treatment technology. As known, heterogeneous photocatalysis is a process based on the interaction of light and a semiconductor. The semiconductor TiO_2 has been widely utilized as catalyst. When a photon with energy equal to higher than TiO_2 bandgap (3.2 eV for anatase and 3.0 eV for rutile) arrives to the catalyst surface an electron is photo-excited from the valence to the conduction band. The wavelength range with energy higher than TiO_2 bandgap is $\lambda < 390$ nm. This mechanism generates electron-hole pairs which lead to a chain of redox reactions related to organic contaminants degradation [23].

PRO photocatalytic studies have been reported [24-26], but none of them have employed natural solar light before. The artificial generation of photons is the most important source of costs during photocatalysis. The use of sunlight would represent then a more economic and ecologic alternative. With a typical UV-flux of 20-30 W m^{-2} , near the surface of the Earth, the sun provides 0.2-0.3 $\text{mol photons m}^{-2} \text{h}^{-1}$ in the 300-400 nm range, available for the catalyst activation. Photoreactor selection is also an important key point for solar photocatalytic processes. For solar photochemical applications, Compound Parabolic Concentrators (CPCs) constitute a good option. They are static and collect direct and diffuse solar radiation. They are able to concentrate on the receiver all the radiation that arrives within the angle of acceptance of collectors. The normal values for the semi-angle of acceptance (θ_a), for photocatalytic applications, are between 60 and 90°. When this angle is 90° (non-concentrating solar system), the concentrating factor is equal to one ($R_c=1$). In this case, all de UV radiation that reaches the aperture area of the CPC (direct and diffuse) can be collected and redirected to the tubular reactor [27, 28].

The aim of this work was to evaluate PRO degradation by direct photolysis and TiO_2 photocatalysis by using two different devices, with artificial (Xe-lamp) and natural solar light. Compound degradation, mineralization, biodegradability and acute toxicity were the selected parameters to study the feasibility of the process. Another aim was to study the kinetics of degradation, based on time and energy involved. Results obtained can be useful to establish comparisons between laboratory and solar devices. This study also summarizes information found in literature about PRO abatement by different techniques (direct photolysis and AOPs).

2. Materials and methods

Chemicals

Aqueous pharmaceutical solutions were prepared in Milli Q water with PRO [318-98-9], which was purchased from Sigma-Aldrich Chemical Co (Fig. 1). Synthetic amorphous titanium dioxide (Degussa P-25) was used as received. Figure 1 shows the structure of the target pharmaceutical.

For actinometries o-nitrobenzaldehyde (98%) and ethanol (96% v/v), from Panreac Química, were employed.

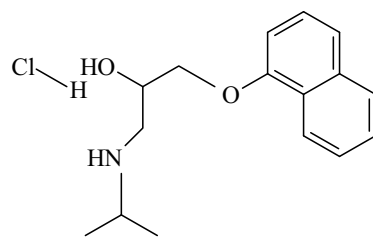


Fig.1. PRO (β -blocker) molecular structure.

Analytical procedures

PRO concentrations were monitored by a high-performance liquid chromatograph (HPLC) from Waters using a SEA18 5 μ m 15x0.46 Teknokroma column, and a Waters 996 photodiode array detector. Data were analyzed with the Empower Pro software 2002 Water Co. The mobile phase was composed by water (pH 3) and acetonitrile (70:30) injected with a flow rate of 0.80 mL min⁻¹. PRO samples injection volume was 10 μ m. Detection was done at maximum UV absorbance set at wavelength of 213.7 nm. In order to remove the catalyst, before the HPLC analysis, samples were filtered with a polyethersulfone membrane filter of 0.45 μ m.

Total organic carbon (TOC) was measured in a Shimadzu TOC-V CNS instrument. PRO absorption spectrum was determined with a Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 20 (200–700 nm range) spectrophotometer.

Biochemical oxygen demand (BOD₅) determinations were carried out according to the Standard Methods (5120) by the OxiTop® procedure.

To analyze the chemical oxygen demand (COD), the Standard Methods (5220D) procedures were followed.

For the toxicity assessment, the LuminoTox® analysis was used. The LuminoTox® SAPS test kit consists on a fluorometer biosensor that uses stabilized aqueous photosynthetic systems (SAPS) to recognize toxic chemicals in water by measuring photosynthetic activity. SAPS are algae (*Chlorella vulgaris*) that fluoresce when photosynthesis is activated by light absorption. 100 μ L of SAPS solution are spiked on 2 mL of sample. The endpoint is established at 15 minutes represented by IC₅₀ (Inhibitory concentration causing 50% light loss) expressed in %.

Experimental devices

Solar device

Solar photocatalytic experiments were carried out in a pilot plant located in Barcelona (latitude 41°28'N, longitude 2°06'E, at sea level, September-November 2011). The photoreactor consisted in a module of 6 parallel CPCs (concentration factor of 1, C_{CPC}=1) made of polished aluminium, with a total mirror's area of solar irradiation caption-reflection of 0.228 m², tubular quartz receivers and 41° inclined (Fig. 2). The irradiated volume was 0.95 L. There was a mechanical stirred reservoir tank of 10 L. The solution with the pharmaceutical and TiO₂ in suspension was continuously recirculated employing a pump (peristaltic pump Ecoline VC-380, ISMATEC) through the photoreactors and the reservoir tank. Temperature was not controlled and it could vary from 20 to 30 °C.

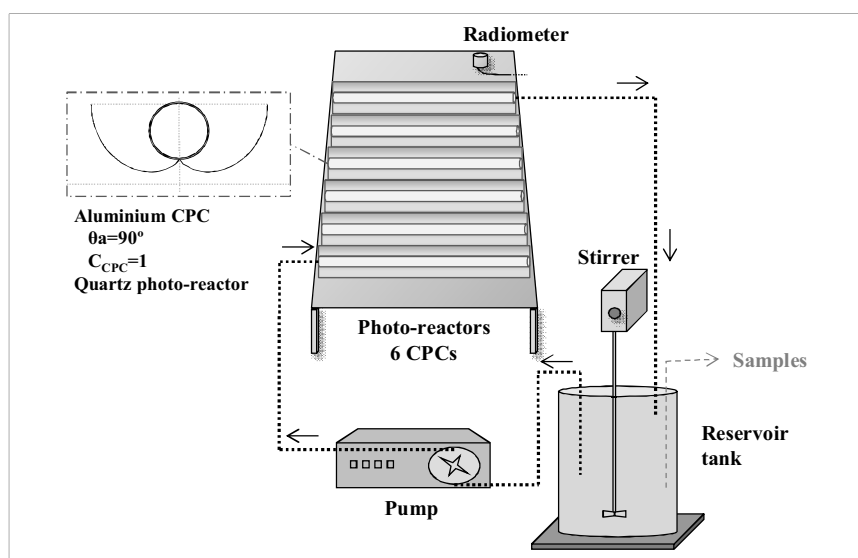


Fig.2. Solar pilot plant. Barcelona 41°28'N, 2°06'E, sea level.

Laboratory device

A stirred reservoir tank (1.0 L) was filled with the pharmaceutical-TiO₂ (suspended) aqueous solution. The aqueous suspension was continuously pumped (peristaltic pump Ecoline VC-280) into the Solarbox (Co.fo.me.gra 220 V, 50 Hz) and recirculated to the reservoir tank (Fig. 3). In the Solarbox, the Duran tubular photoreactor (0.078 L) was irradiated by a Xe-OP lamp (Phillips 1 kW). The photoreactor was placed at the bottom of the Solarbox in the axis of a parabolic mirror. When necessary, a filter (cut-off < 280 nm) located just below the lamp, was used. In order to keep the solution at 25 °C, the jacket temperature of the stirred tank was controlled with an ultra-thermostat bath (Haake K10). All connections and pipes employed were made of Teflon and/or glass material to avoid losses by adsorption.

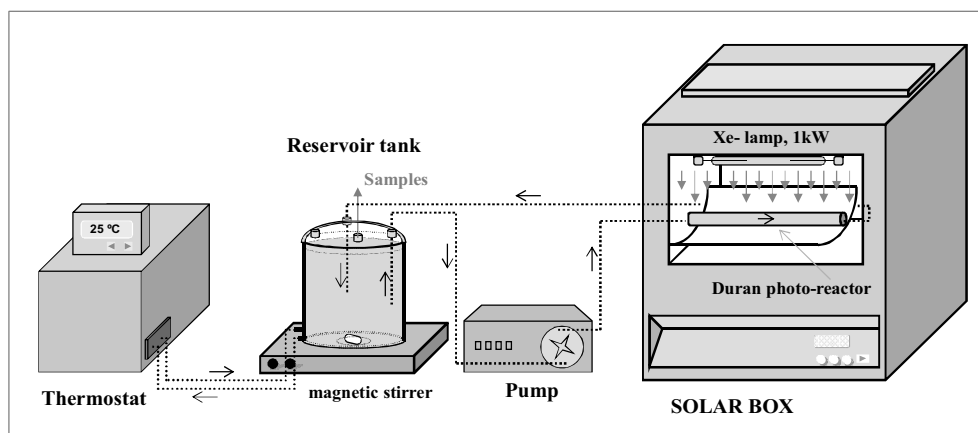


Fig.3. Laboratory installation. Xe-lamp.

Table 1 shows the main characteristics of both devices:

Table 1: Experimental devices.

Plant	Solar pilot plant	Laboratory plant	
Reactor's material:	Quartz	Duran	Quartz
Radiation:	Solar light	Xe-OP lamp (Phillips 1 kW)	
Total volume (L):	10 L	1 L	
Volume irradiated/Total volume (%):	9.5	8.4	6.6
Total length irradiated (cm):	395	24.0	24.5
Internal diameter (cm):	1.75	2.11	1.85
Thickness (cm):	0.15	0.20	0.23
Pump flow rate (mL/min):	2,609	714	
Initial pharmaceutical concentration:	50 mg L ⁻¹	50 mg L ⁻¹	

Radiation measurements

Radiation was measured in two different ways: with an actinometer and a radiometer.

Actinometry (o-nitrobenzaldehyde, 290-400 nm [29, 30]) was carried out at the two devices: solar and Xe-lamp. Thus, results could be compared in both installations by using the same method for radiation measurement. The initial solution was prepared with o-NB 2.5·10⁻³ mol L⁻¹ using water/ethanol 50:50 as solvent. The solution was treated in both installations as they worked for the photocatalytic experiments. Samples were collected from the reservoir tank every five minutes after irradiation started, from time zero (before irradiating). Samples were analyzed on HPLC (SEA18 5µm 15x0.46 Teknokroma column, mobile phase water/acetonitrile (40:60) 0.6 mL min⁻¹, injection volume 5µL, detected at 258 nm), in order to follow the o-NB concentration during the procedure and calculate the photonic flow [30].

During solar experiments, irradiance was always followed using a radiometer (Delta OHM, LP 471 UVA). It was placed on the CPCs platform with the same orientation and inclination. It provided data in terms of direct irradiation (315-400 nm) in W m⁻² (UV_G). Thus, results could be referred to accumulated energy, Q_{UV,n} (kJ L⁻¹), calculated by equation 1 [31].

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_{CPC}}{V_{TOT}} \quad (1)$$

$$(\Delta t_n = t_n - t_{n-1})$$

Where t_n is the experimental time for each sample (s), $\overline{UV}_{G,n}$ the average UV_G during Δt_n , A_{CPC} the collectors surface (0.228 m²) and V_{TOT} the total plant volume (10 L).

3. Results and Discussion

3.1 Direct photolysis of propranolol. Artificial and solar light.

Propranolol direct photolysis experiments were conducted at laboratory scale under artificial irradiation (Xe-lamp) and in a pilot plant under solar light. Employing the Xe-lamp, almost all experiments were conducted using a filter cutting off wavelengths shorter than 280 nm, in order to approximate to solar irradiation. Experiments were done in duplicate with an average standard deviation of 0.022±0.019. All experiments were performed starting with 50 mg L⁻¹ of PRO.

At laboratory scale, two different photo-reactors were employed, one made of quartz and the other one made of Duran. When experiments were performed using the filter ($\lambda < 280$ nm), both photo-reactors gave similar behavior on the degradation evolution (Fig. 4). After 240 min, percentages of degradation achieved were 37.9 and 28.8% for quartz and duran, respectively. Meanwhile, mineralization observed was insignificant, obtaining 8.7 and 4.2% after the same time.

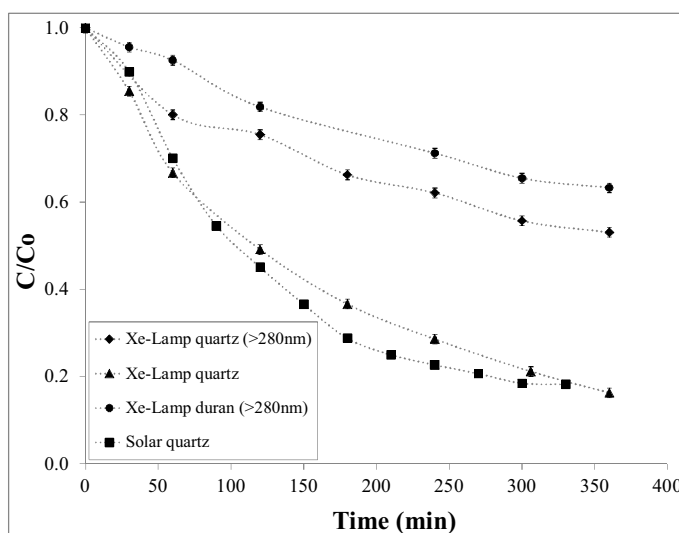


Fig.4. Photolytic treatment of PRO (initial concentration 50 mg L⁻¹). Normalized PRO concentration (with standard deviation) versus time.

Duran is known to cut off irradiation with wavelengths under ~300 nm. Meanwhile quartz allows the pass of radiation with wavelengths higher than 200 nm. Since Xe-lamp starts irradiating around 230 nm, the experiment using the quartz photo-reactor was also developed without the filter. Thus, PRO photolytic impact was observed when part of the UV-C range was involved. In this case, transformation resulted to be much more significant. PRO removal achieved was 71.4% after 240 min and 84% after 360 min. However, mineralization accomplished resulted to be negligible (1.9%, at 240 min) the same as when the filter was present.

At the solar pilot plant, where photo-reactor tubes were made of quartz, a removal of 77.3% was achieved after 240 min (Barcelona, September 2011). Mineralization accomplished after the same time was 6.6%.

Very similar percentages of degradation were observed using solar or artificial light with quartz reactors (without filter), when degradation was represented versus time. Even if degradation profiles were similar in these two cases, other parameter must be taken into account for better comparison. This is the accumulated energy. In this way, actinometries (o-nitrobenzaldehyde, 290-400 nm [29, 30]) were carried out at the two devices to know the involved average photonic flow. From these experiences, total accumulated energy at the solar plant resulted to be 30 kJ (after 240 min), meanwhile at the laboratory device it was 13 kJ (after 240 min). It could be seen that much more accumulated energy was needed at the solar plant to achieve similar degradation. This could be explained because, with Xe-lamp, PRO was also being photolyzed by irradiation at the more energetic range of UV-C, which is negligible in solar irradiation.

PRO absorbing spectra is also presented to better understand the photolysis. This compound has main UV absorption peaks centered around 214 and 290 nm (Fig. 5). With quartz photo-reactors, light with wavelengths lower than 300 nm could be absorbed by PRO. It can also be observed that, with Xe-lamps and quartz reactors, there is a wavelength range (230 to 240 nm) where PRO absorbs significantly. This was supported by the high percentage of removal observed in this case, where an 84% was degraded after 360 min.

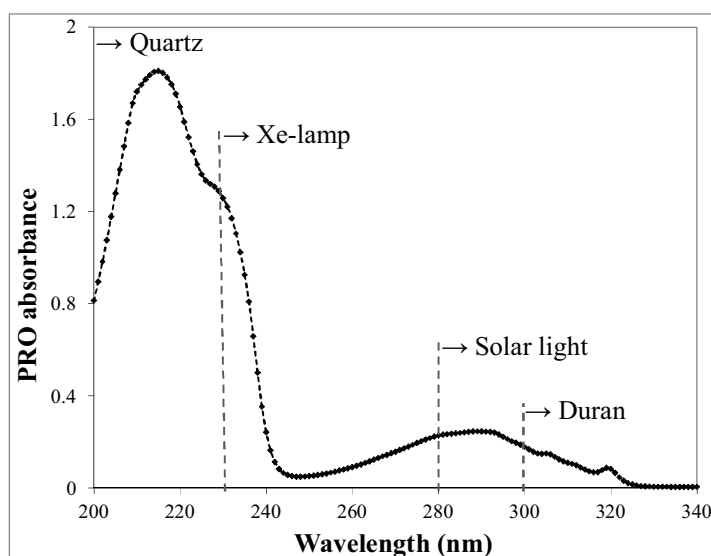


Fig.5. PRO absorbance at different wavelengths.

Cutt-off wavelengths for quartz and Duran and active wavelengths for Xe-lamp and sun-light.

Summarizing, PRO degradation shown in experiments of Figure 4 is due to direct photolysis, since there are no other photosensitive compounds in water which could be able to generate reactive species, such as hydroxyl radicals. In addition, this fact can explain the negligible mineralization observed if it is compared with photocatalytic experiments (section 3.2.1.3).

3.2 Photocatalysis of propranolol.

Photocatalytic treatments using TiO_2 in suspension were performed to know its influence on PRO degradation. The same devices used in photolytic experiments were employed: solar light at pilot scale (10 L) and Xe-lamp at laboratory (1 L). Experiments were done at least in duplicate. Main goals chased in this case were the comparison of these two light sources, the observation of degradation profiles as well as the mineralization, oxidation, kinetics, biodegradability and toxicity evolution.

3.2.1. Solar and artificial light. Influence of catalyst load

Degradation

Three different catalyst loads were used, 0.1, 0.2 and 0.4 g L^{-1} for the different irradiation sources tested, solar light and Xe-lamp (with a filter cutting off wavelengths under 280 nm). In both cases, as the catalyst load increased in this range, the degradation observed was also higher.

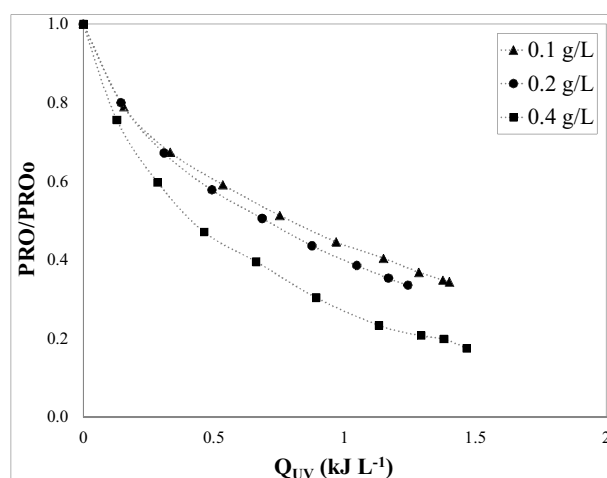


Fig.6. Solar pilot device. Photocatalytic treatment of PRO (initial concentration 50 mg L^{-1}) at different catalyst loads. Normalized PRO concentration versus accumulated energy (measured by radiometer, eq. 1).

Degradation percentages achieved, after 240 min at the solar plant for 0.1, 0.2 and 0.4 g L⁻¹, were 64.8% (November 2011, Q_{UV} :1.4 kJ L⁻¹), 65.4% (November 2011, Q_{UV} :1.2 kJ L⁻¹), 80.5% (October 2011, Q_{UV} :1.4 kJ L⁻¹) (eq. 1), respectively (Fig. 6). Percentages of removal, at laboratory device with Xe-lamp after 240 min, were 81.6, 88.0, 94.1% for the three different TiO₂ concentrations (Fig. 7). This entails 1.2~1.4 times higher degradations at the laboratory device. For the best condition (laboratory device and 0.4 g L⁻¹ of catalyst) 360 min were needed for total PRO removal (99%).

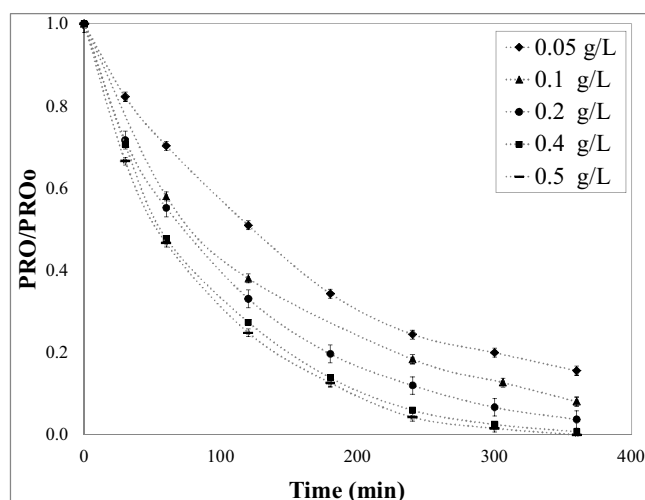


Fig.7. Xe-lamp, laboratory device. Photocatalytic treatment of PRO (initial concentration 50 mg L⁻¹) at different catalyst loads. Normalized PRO concentration (with standard deviation) versus time.

With the laboratory device, another concentration was also tested, 0.5 g L⁻¹, to observe when TiO₂ saturation occurs. In this case, PRO degradation evolution was quite similar to that obtained for 0.4 g L⁻¹ (Fig. 7). After 240 min, degradation reached was 95.7% and PRO was not detected after 360 min. Higher catalyst concentrations were not employed to avoid depositions inside the system. TiO₂ load of 0.05 g L⁻¹ was also tested to widen the response for low concentrations. After 240 min degradation was 75.6%.

Kinetics

In the photocatalytic experiments, PRO concentration evolution (C) was fitted to pseudo-first order kinetics. In this treatment, the main reaction for PRO removal was the one between the compound and hydroxyl radicals. To simplify, as $\cdot\text{OH}$ species have very short lives, in this equation the kinetic constant (k_{ap}) has this term implicit (eq. 2).

$$r = k_{HO}[\text{HO}\cdot]C = k_{ap}C \quad (2)$$

Kinetics were fitted as a function of time ($C = f(t)$) for the two experimental devices. Furthermore, to better compare, they were also calculated as a function of accumulated energy ($C = f(Q_{UV})$). Following this purpose, actinometry (o-nitrobenzaldehyde, 290-400 nm) was performed to estimate the average photonic flow involved in both cases. k_{ap} values could be respectively obtained from the slopes of the regression curves representing $-\ln(C/C_0)$ vs time or accumulated energy (for the same accumulated energy at both devices of 9 kJ). Obtained results are summarized in Tables 2,3.

Table 2: Pseudo-first order kinetic constants (k_{ap}) for $C = f(t)$ (180 min) for solar and artificial light. r^2 : coefficient of determination.

Device	TiO ₂ (g L ⁻¹)	k_{ap} (min ⁻¹)	r^2	Device	TiO ₂ (g L ⁻¹)	k_{ap} (min ⁻¹)	r^2
Solar plant	0.1	0.00492	0.9865	Xe-lamp	0.1	0.00901	0.9989
Solar plant	0.2	0.00518	0.9909	Xe-lamp	0.2	0.00925	0.9956
Solar plant	0.4	0.00785	0.9975	Xe-lamp	0.4	0.01085	0.9983

Table 3: Pseudo-first order kinetic constants (k'_{ap}) for $C = f(Q_{UV})$ (after 9 kJ, o-nitrobenzaldehyde actinometry). r^2 : coefficient of determination.

Device	TiO ₂ (g L ⁻¹)	k'_{ap} (kJ ⁻¹)	r^2	Device	TiO ₂ (g L ⁻¹)	k'_{ap} (kJ ⁻¹)	r^2
Solar plant	0.1	0.1039	0.9865	Xe-lamp	0.1	0.1756	0.9970
Solar plant	0.2	0.1121	0.9909	Xe-lamp	0.2	0.1773	0.9956
Solar plant	0.4	0.1620	0.9975	Xe-lamp	0.4	0.2079	0.9983

As TiO₂ concentration increased, higher kinetic constants were obtained in both devices. Fastest rates of degradation were observed for the laboratory device, being the higher one for the biggest amount of TiO₂, 0.4 g L⁻¹. In general, this device gave constant rates 1.3~1.8 higher than the solar installation.

Mineralization, oxidation, biodegradability and toxicity

Mineralization was also followed for all the experiments at different catalyst loads and the two experimental devices tested.

Mineralization achieved after 240 min at the solar plant, for 0.1, 0.2 and 0.4 g L⁻¹, was 11.3, 15.8 and 30.4% (same experimental conditions as in 3.2.1.1), respectively (Fig. 8). Percentages of mineralization, at the laboratory plant with the Xe-lamp after 240 min, were 36.6, 33.0 and 41.1% for the three different TiO₂ concentrations (Fig. 9). In this case, the laboratory device was also more effective in terms of time, having percentages of mineralization 1.4~3.2 times higher than these ones obtained at the solar device. Attending to the catalyst concentrations, best results were achieved for the highest TiO₂ concentration tested, 0.4 g L⁻¹. In this way, the best global mineralization was achieved at the laboratory plant with 0.4 g L⁻¹ of TiO₂. For these conditions, after 360 min, when almost no PRO could be found (99% of degradation), mineralization reached was 58.1%.

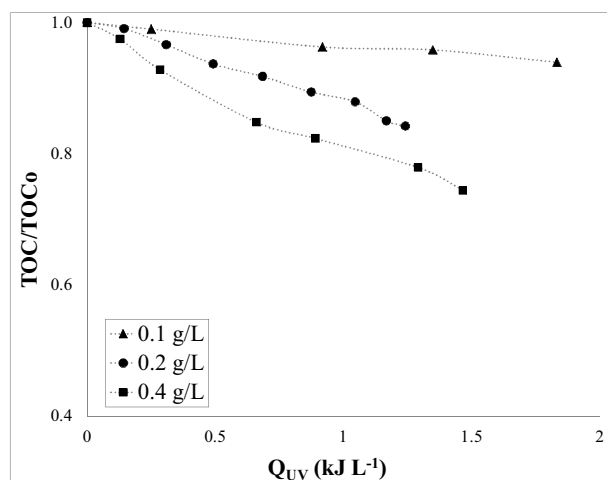


Fig.8. Solar light pilot device. Mineralization of PRO (initial concentration 50 mg L⁻¹) for different catalyst loads. Normalized TOC concentration versus accumulated energy (measured by radiometer, eq. 1).

Laboratory device gave also best results for oxidation evolution. Experiments were developed for 50 mg L⁻¹ of PRO and 0.4 g L⁻¹ of TiO₂. Measuring COD, this parameter underwent a reduction of 29.6% for the solar device after 270 min, and 51.8% for the laboratory device.

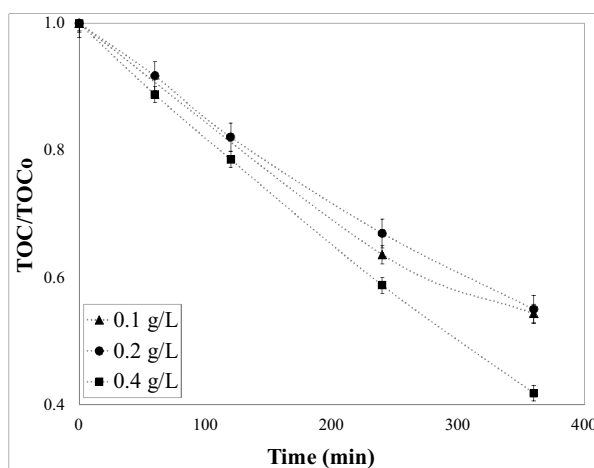


Fig.9. Xe-lamp, laboratory device. Mineralization of PRO (initial concentration 50 mg L⁻¹) for different catalyst loads. Normalized TOC (with standard deviation) versus time.

Biodegradability (BOD₅/COD) at the solar device was also monitored. This is an important parameter in case this process would come before a biological treatment. Experiments were performed for the same conditions of PRO and catalyst. An initial solution of 50 mg L⁻¹ of PRO gave almost zero for this biodegradability indicator. After being treated for 270 min at the solar device (31% of PRO degradation), biodegradability improved slightly until 0.06 for this indicator. This means the solution remains being considered not biodegradable. In previous work, at the laboratory device, almost no improvement on the biodegradability could be observed at least until 250 min of photocatalysis. However, after 360 min of treatment, at the point of almost complete PRO degradation (~99%), biodegradability indicator reached 0.7, higher than 0.4, that indicates it could be considered biodegradable [25].

Toxicity evolution was also tested for the photocatalytic solar experiment, employing 0.4 g L⁻¹ of TiO₂. Initial PRO concentration was 50 mg L⁻¹. Tests were performed with LuminoTox®. The toxic potential caused by the presence of PRO in water and its transformation by solar photocatalysis process was observed. Analyses were made from the initial untreated solution until 360 min every 120 min. Results are shown in figure 10:

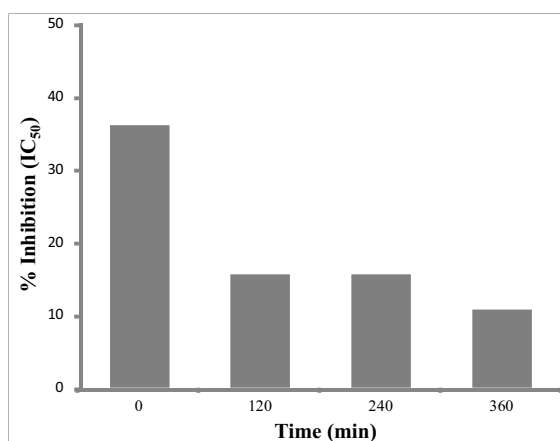


Fig.10. Toxicity LuminoTox®. Solar photocatalysis (0.4 g L⁻¹ TiO₂, 50 mg L⁻¹ PRO)

Toxicity, measured in percentage of inhibition, decreased with prolonging treatment time. In the first two hours this percentage dropped from 36% until 16%. Then, stabilization could be seen, followed by other decreasing until 11% after 360 min. The LuminoTox® assay suggested that transformation induced by the solar photocatalytic process promoted the formation of less toxic compounds. This corroborates the suitability of this technique for PRO degradation.

3.3 Comparison of different PRO removal studies in literature

In this section different PRO removal studies found in literature are presented (Table 4). Techniques selected were direct photolysis and AOPs such as photocatalysis, ozonation, UV/H₂O₂ and Fenton. In table 4, main operating conditions and results in terms of removals and kinetics are summarized.

Table 4: Treatments of pharmaceutical propranolol in waters by direct photolysis (D.P.) and AOPs.

Technique	Matrix / Initial PRO concentration	Conditions	Results	Ref.
D.P.	Milli-Q water-air / 50 mg/L	Xe-lamp 1 kW, reactors: ¹ Duran, ² quartz, ³ quartz (>280 nm), Sun light (41 °N) (Sep'11), ⁴ quartz reactor	k_p^1 : 0.117 h ⁻¹ , k_p^2 : 0.338 h ⁻¹ , k_p^3 : 0.129 h ⁻¹ k_p^4 : 0.427 h ⁻¹	P.S.
D.P.	Milli-Q water-air / 1-2 µg/L	Xe-lamp 1.1 kW (290-700 nm), quartz reactor, T° 20 °C, pH 7	k_p : 0.16 h ⁻¹ , $t_{1/2}$: 4.4 h, ϕ : 0.0260	[32]
D.P.	Deionized water / 1 mg/L	Xe-lamp 1.1 kW (290-800 nm), quartz reactor, T° 20 °C	k_p : 0.033 h ⁻¹ , $t_{1/2}$: 21 h	[33]
D.P.	Pure water / 10 µg/L and 10 mg/L	HP Mercury lamp 125 W (280-600 nm), Pyrex reactor	$t_{1/2}$: 8 h (10 µg/L), 8h (10 mg/L)	[34]
D.P.	Pure water / 100 µg/L	Sun light (34 °N) (1 st Aug'06, 2 nd May'07), quartz reactor	k_p^1 : 0.12 h ⁻¹ , $t_{1/2}^1$: 6.0 h, ϕ^1 : 0.017 k_p^2 : 0.084 h ⁻¹ , $t_{1/2}^2$: 8.3 h, ϕ^2 : 0.019	[35]
D.P.	Pure water / 5-137 µg/L	LP Mercury lamps ¹ (254 nm) and ² (254+185 nm), quartz	k_p^1 : 4.6 10 ⁻⁴ s ⁻¹ , k_p^2 : 2.5 10 ⁻³ s ⁻¹	[36]
D.P.	Deionized water / 50 mg/L	Mercury lamp 30 W (254 nm), direct radiation, free pH	k_p : 0.04 h ⁻¹ , ϕ : 0.07	[37]
Photocatalysis	Milli-Q / 50 mg/L	Xe-lamp 1 kW - Duran reactor ¹ Sun light (41 °N) (Oct-Nov'11) - quartz reactor ² (TiO ₂ P25-suspension), T°<30°C, neutral pH, t: 180 min	k_{ap}^1 : 0.00901, 0.0185 min ⁻¹ (0.1, 0.4 g/L TiO ₂) k_{ap}^2 : 0.00492, 0.00785 min ⁻¹ (0.1, 0.4 g/L TiO ₂)	P.S.
Photocatalysis	Milli-Q / 50 mg/L	Xe-lamp 1 kW - Duran reactor (0.4 g/L TiO ₂ P25-suspension), T° 25°C, neutral pH	remotion at 360 min k_{ap} : 0.0118 min ⁻¹ (300 min)	[25]
Photocatalysis	Milli-Q / 100 µM ¹ , 200 µM ²	HP Mercury lamp 125 W, Pyrex reactor, 2 g/L (TiO ₂ P25-suspension), pH 7	k_{ap}^1 : 0.182 min ⁻¹ , 100% removal (40 min) k_{ap}^2 : 0.078 min ⁻¹	[26]
Photocatalysis	Milli-Q / 5 mg/L ¹ , 20 mg/L ²	Xe-lamp 1 kW, 0.25 g/L (TiO ₂ P25-suspension), T°<30°C, neutral pH	% removal (120 min): 78%, 40%? L-H kinetics: k: 0.07 mg/L·min, K: 1.2 L/mg	[24]
Ozonation	Effluent WWTP + Reverse osmosis / 1.05 µg/L	5 mg/L O ₃ , T° 20-22 °C, pH 7	k_{os} : 1 10 ⁵ M ⁻¹ s ⁻¹ , removal in 0.8s	[38]
Ozonation	Effluent WWTP (after 2 nd clarifier) / 36 ng/L	0.36 Nm ³ /h O ₃ , T° 25 °C, pH 7.63	ozone dose for remotion: < 50 µM remotion at < 4 min	[39]
Ozonation	Milli-Q / 0.38 mmol/L	0.34 g/h O ₃ , T° 24 °C	remotion at 8 min (0.47 mmol/L O ₃) (pH 4) k_{os} : 1 10 ⁵ L/mol·s (pH 5)	[40]
UV/H ₂ O ₂	¹ Pure water, ² Biologically treated WW / 119 µg/L	LP Mercury lamps 8W (254 nm), T° 20 °C, pH 7	k_{ap}^1 : 3.1 10 ⁻³ s ⁻¹ , k_{ap}^2 : 1.7 10 ⁻³ s ⁻¹	[41]
Fenton	Effluent WWTP / 1 µg/L	H ₂ O ₂ :Fe(II) = 2.5 (molar), T° amb, pH 3, t: 30 min	Fe (II) dose to: 50% removal (2.5 mg/L), 90% removal (8.2 mg/L)	[42]

Attending to direct photolysis employing Xe-lamps, first order kinetic constants (k_p) observed were in the same order of magnitude, for very different initial concentrations. Thus, for initial concentrations of 1-2 µg L⁻¹, 1 mg L⁻¹ and 50 mg L⁻¹, k_p were 0.16, 0.033 and 0.129 h⁻¹, respectively [32,33]. Kinetics were found less similar for solar experiments, with values for k_p of 0.427 h⁻¹ (present study) and 0.12 h⁻¹ [35].

Most efficient AOP for PRO removal was found to be ozonation, very low reaction times were needed for total abatement (0.8 s, 4 min and 8 min) [38-40]. UV/H₂O₂ was also a fast technique, with a half-life of 3.73 min (calculated from the kinetic constant as $\ln(2) / k_{ap}$) for 119 µg L⁻¹ of PRO [41]. Fenton could degrade 50% of 1 µg L⁻¹ of PRO in 30 min with 2.5 mg L⁻¹ of Fe (II) [42]. Photocatalytic experiments, with 50 mg L⁻¹ of PRO, 0.4 g L⁻¹ of TiO₂ and Xe-lamp, needed 60 min to degrade 50%, and 90 min when solar light was employed. It must be said that photocatalytic experiments here summarized used high initial concentrations in comparison with other AOPs presented, so times for removal must also be much higher.

4. Conclusions

Solar photocatalysis at pilot scale has been demonstrated to be useful on the removal of PRO from waters (81% of degradation was reached, 240min). Important mineralization (30%) could be also observed during the treatment.

This process was also developed using a Xe-lamp at laboratory scale (94% of degradation and 41% of mineralization) and compared.

Similar results for different catalyst loads were observed for the two devices. Percentage of degradation improved with higher TiO₂ concentrations. Comparing PRO degradation rates in function of the energy involved (measured by actinometries), the laboratory device resulted to be 1.3~1.7 times faster.

Solar photocatalysis could improve toxicity of waters containing PRO. Slight increase on biodegradability could be observed with this method on the period of time tested.

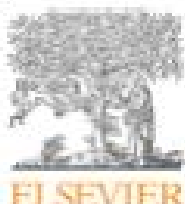
Direct photolysis contributed significantly to PRO transformation with both light sources and when reactors were made of quartz: 71% in the laboratory device and 77% in the solar plant (240 min). However, this technique provided poor index of mineralization: 2% in the laboratory device and 7% in the solar plant.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are grateful to CICYT Projects CTQ2008-01710 and CTQ2011-26258, Consolider-Ingenio NOVEDAR 2010 CSD2007-00055 and AGAUR-Generalitat de Catalunya (project 2009SGR 1466) for funds received to carry out this work. Authors are also grateful to Spanish ministry of economy and competitiveness (FPI research fellowship, ref. BES-2009-022963).

References

- [1] N. De la Cruz, J. Giménez, S. Esplugas, D. Grandjean, L.F. De Alencastro, C. Pulgarín, *Water Res.* 46 (2012) 1947-1957.
- [2] S.D. Richardson, T.A. Ternes, *Anal. Chem.* 83 (2011) 4616-4648.
- [3] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4141-4166.
- [4] L.H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 45-95.
- [5] S. Vilhunen, M. Sillanpää, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 9 (2010) 323-330.
- [6] S. Esplugas, D.M. Bila, L.G.T. Krause, M. Dezotti, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 631-642.
- [7] M. Petrović, S. Gonzalez, D. Barceló, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 685-696.
- [8] D. Fatta-Kassinos, S. Meric, A. Nikolaou, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 251-275.
- [9] C.M. Coetsier, S. Spinelli, L. Lin, B. Roig, E. Touraud, *Environ. Int.* 35 (2009) 787-792.
- [10] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, *Desalination.* 238 (2009) 229-246.
- [11] M. Maurer, B.I. Escher, P. Richle, C. Schaffner, A.C. Alder, *Water Res.* 41 (2007) 1614-1622.
- [12] J. Martín, D. Camacho-Muñoz, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, *J. Environ. Monit.* 13 (2011) 2042-2049.
- [13] D. Camacho-Muñoz, J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 602-608.
- [14] C. Fernández, M. González-Doncel, J. Pro, G. Carbonell, J.V. Tarazona, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 543-551.
- [15] V. Gabet-Giraud, C. Miège, J.M. Choubert, S.M. Ruel, M. Coquery, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 4257-4269.
- [16] A. Ginebreda, I. Muñoz, M.L. de Alda, R. Brix, J. López-Doval, D. Barceló, *Environ. Int.* 36 (2010) 153-162.
- [17] A. Pal, K.Y.H. Gin, A.Y.-. Lin, M. Reinhard, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 6062-6069.
- [18] S. Franzellitti, S. Buratti, P. Valbonesi, A. Capuzzo, E. Fabbri, *Aquat. Toxicol.* 101 (2011) 299-308.
- [19] H. Ericson, G. Thorsén, L. Kumblad, *Aquat. Toxicol.* 99 (2010) 223-231.
- [20] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, *Aquatic Toxicol.* 76 (2006) 122-159.
- [21] R.F. Dantas, C. Sans, S. Esplugas, *J. Environ. Eng.* 137 (2011) 754-759.
- [22] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Environ. Int.* 35 (2009) 402-417.
- [23] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Water Res.* 44 (2010) 2997-3027.
- [24] L.A. Ioannou, E. Hapeshi, M.I. Vasquez, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, *Sol. Energy.* 85 (2011) 1915-1926.
- [25] V. Romero, N. De La Cruz, R.F. Dantas, P. Marco, J. Giménez, S. Esplugas, *Catal Today.* 161 (2011) 115-120.
- [26] H. Yang, T. An, G. Li, W. Song, W.J. Cooper, H. Luo, X. Guo, *J. Hazard. Mater.* 179 (2010) 834-839.
- [27] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today.* 147 (2009) 1-59.
- [28] S.M. Rodríguez, J.B. Gálvez, M.I.M. Rubio, P.F. Ibáñez, D.A. Padilla, M.C. Pereira, J.F. Mendes, J.C. De Oliveira, *Solar Energy.* 77 (2004) 513-524.
- [29] J.M. Allen, S.K. Allen, S.W. Baertschi, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 24 (2000) 167-178.
- [30] K.L. Willeff, R.A. Hites, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 900-902.
- [31] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, *Chemosphere.* 38 (1999) 1145-1156.
- [32] A.Y.-C. Lin, M. Reinhard, *Environ. Toxicol. and Chem.* 24 (2005) 1303-1309.
- [33] Q.-T. Liu, H.E. Williams, *Environ. Sci. and Technol.* 41 (2007) 803-810.
- [34] A. Píram, A. Salvador, C. Verne, B. Herbreteau, R. Faure, *Chemosphere.* 73 (2008) 1265-1271.
- [35] H. Yamamoto, Y. Nakamura, S. Moriguchi, Y. Nakamura, Y. Honda, I. Tamura, Y. Hirata, A. Hayashi, J. Sekizawa, *Water Res.* 43 (2009) 351-362.
- [36] I. Kim, H. Tanaka, *Environ. Int.* 35 (2009) 793-802.
- [37] R.F. Dantas, O. Rossiter, A.K.R. Teixeira, A.S.M. Simões, V.L. da Silva, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 143-147.
- [38] J. Benner, E. Salhi, T. Ternes, U. von Gunten, *Water Res.* 42 (2008) 3003-3012.
- [39] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, *Water Res.* 44 (2010) 578-588.
- [40] R.F. Dantas, C. Sans, S. Esplugas, *J. Environ. Eng.* 137 (2011) 754-759.
- [41] I. Kim, N. Yamashita, H. Tanaka, *Chemosphere.* 77 (2009) 518-525.
- [42] W. Li, V. Nanaboina, Q. Zhou, G.V. Korshin, *Water Res.* 46 (2012) 403-412.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge

N. De la Cruz^{a,b}, J. Giménez^b, S. Esplugas^b, D. Grandjean^c, L.F. de Alencastro^c,
C. Pulgarín^{a,*}

^a Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, GGEC, EPFL, Bâle, CH, 1015 Lausanne, Switzerland

^b Departament of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, C/Martí i Franques 1, 08028 Barcelona, Spain

^c Central Environmental Laboratory, School of Architecture, Civil and Environmental Engineering, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 October 2011

Received in revised form

12 January 2012

Accepted 16 January 2012

Available online 24 January 2012

Keywords:

Neutral photo-fenton

UV

Emergent contaminants
degradation

Domestic wastewater
decontamination

ABSTRACT

This study focuses on the removal of 32 selected micropollutants (pharmaceuticals, corrosion inhibitors and biocides/pesticides) found in an effluent coming from a municipal wastewater treatment plant (MWWP) based on activated sludge. Dissolved organic matter was present, with an initial total organic carbon of 15.9 mg L^{-1} , and a real global quantity of micropollutants of $23.5 \mu\text{g L}^{-1}$. The treatments tested on the micropollutants removal were UV-light emitting at 254 nm (UV₂₅₄) alone, dark Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) and photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{light}$). Different irradiation sources were used for the photo-Fenton experiments: UV₂₅₄ and simulated sunlight. Iron and H_2O_2 concentrations were also changed in photo-Fenton experiments in order to evaluate its influence on the degradation. All the experiments were developed at natural pH, near neutral. Photo-Fenton treatments employing UV₂₅₄, 50 mg L^{-1} of H_2O_2 , with and without adding iron (5 mg L^{-1} of Fe^{2+} added or 1.40 mg L^{-1} of total iron already present) gave the best results. Global percentages of micropollutants removal achieved were 98 and a 97% respectively, after 30 min of treatments. As the H_2O_2 concentration increased (10 , 25 and 50 mg L^{-1}), best degradations were observed. UV₂₅₄, Fenton, and photo-Fenton under simulated sunlight gave less promising results with lower percentages of removal.

The highlight of this paper is to point out the possibility of the micropollutants degradation in spite the presence of DOM in much higher concentrations.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Emergent organic contaminants (ECs) are in essence natural or synthetic substances which have the potential of entering the environment causing adverse ecological or human health effects, being most of them not regulated. The main sources of

ECs are wastewater treatment plants for domestic sewage, wastewater from hospital effluents, chemical manufacturing plants, livestock and agriculture. This group covers products as human and veterinary pharmaceuticals, personal care products, surfactants and surfactant wastes, pesticides and various industrial additives (Petrovic et al., 2003). Moreover, their

* Corresponding author. Tel.: +41 21 693 47 20; fax: +41 21 693 56 90.

E-mail address: ceae.pulgarin@epfl.ch (C. Pulgarín).

0043-1354/\$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.watres.2012.01.014

Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge

N. De la Cruz^{a,b}, J. Giménez^b, S. Esplugas^b, D. Grandjean^c, L.F. de Alencastro^c and C. Pulgarín^{a,*}.

^aInstitut des Sciences et Ingénierie Chimiques, GSEC, EPFL, Bât. CH, 1015 Lausanne, Switzerland. ^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, C/ Martí I Franques 1, 08028-Barcelona, Spain. ^cCentral Environmental Laboratory, School of Architecture, Civil and Environmental Engineering, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland. * Tel.: +41 21 693 47 20; fax: +41 21 693 56 90; e-mail address: cesar.pulgarin@epfl.ch

Abstract

This study focuses on the removal of 32 selected micropollutants (pharmaceuticals, corrosion inhibitors and biocides/pesticides) found in an effluent coming from a municipal wastewater treatment plant (MWTP) based on activated sludge. Dissolved organic matter was present, with an initial total organic carbon of 15.9 mg L⁻¹, and a real global quantity of micropollutants of 29.5 µg L⁻¹. The treatments tested on the micropollutants removal were: UV-light emitting at 254 nm (UV₂₅₄) alone, dark Fenton (Fe^{2+,3+}/ H₂O₂) and photo-Fenton (Fe^{2+,3+}/ H₂O₂/light). Different irradiation sources were used for the photo-Fenton experiences: UV₂₅₄ and simulated sunlight. Iron and H₂O₂ concentrations were also changed in photo-Fenton experiences in order to evaluate its influence on the degradation. All the experiments were developed at natural pH, near neutral. Photo-Fenton treatments employing UV₂₅₄, 50 mg L⁻¹ of H₂O₂, with and without adding iron (5 mg L⁻¹ of Fe²⁺ added or 1.48 mg L⁻¹ of total iron already present) gave the best results. Global percentages of micropollutants removal achieved were 98 and a 97% respectively, after 30 minutes of treatments. As the H₂O₂ concentration increased (10, 25 and 50 mg L⁻¹), best degradations were observed. UV₂₅₄, Fenton, and photo-Fenton under simulated sunlight gave less promising results with lower percentages of removal.

The highlight of this paper is to point out the possibility of the micropollutants degradation in spite the presence of DOM in much higher concentrations.

Keywords

Neutral photo-Fenton; UV; Emergent contaminants degradation; Domestic wastewater decontamination

1. Introduction

Emergent organic contaminants (ECs) are in essence natural or synthetic substances which have the potential of entering the environment causing adverse ecological or human health effects, being most of them not regulated. The main sources of ECs are wastewater treatment plants for domestic sewage, wastewater from hospital effluents, chemical manufacturing plants, livestock and agriculture. This group covers products as human and veterinary pharmaceuticals, personal care products, surfactants and surfactant wastes, plasticizers and various industrial additives (Petrovic et al., 2003). Moreover, their complete removal in sewage treatment plants cannot be assured by biological treatment methods and they present bioaccumulation and toxic effects in aquatic and terrestrial ecosystems (Pal et al., 2010; Santos et al., 2010; Kuster et al., 2008).

The presence of micropollutants in Lake Geneva (Switzerland), where this study is centred, is already a concern (www.lausanne.ch; www.leman21.ch). This lake is a very important source of water as it provides drinking water to more than 500,000 people in Western Switzerland and France (www.cipel.org), but it is also the final receiver of treated wastewater effluents. Previous studies have revealed the appearance of micropollutants at the Municipal Wastewater Treatment Plant (MWTP) of Vidy at the city of Lausanne. This MWTP treats water of 180,000 inhabitants and several hospitals, employing a treatment based on biological activated sludge. Furthermore, studies have demonstrated that the treatments at the MWTP do not result sufficient for the removal of the majority of these chemical compounds analyzed and, in addition, 40% of the substances were also detected in raw drinking water, pumped from the lake 3 km away from the MWTP (Morasch et al., 2010). Thus, looking forward for a more sustainable water management, safeguard the

environment avoiding hazardous impacts and being in compliance with future law requirements, additional water processes appear to be required, complementing conventional biological treatments. Pilot scale experiments such ozonation and powdered activated carbon, were already tested as complementary treatments in WWTP to eliminate some emerging micropollutants (medicines and chemicals) from wastewaters (Abegglen et al., 2010). Moreover, a new legislation probably coming into force in 2015, regarding measures to eliminate organic trace substances in WWTP, will demand to eliminate at least 80 % of a selected list of pollutants (FOEN, 2011).

Advanced Oxidation Processes (AOPs) represent a group of techniques characterized by the generation of radicals, such as the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$). AOPs are considered competitive water treatment technologies for the degradation of those organic micropollutants which are not removed by biological treatments (Oller et al., 2011; Esplugas et al., 2007; Herrera et al., 1998; Pulgarin and Kiwi, 1996). AOPs can be employed in combination with biological treatments for wastewater remediation, as a pre-treatment, chasing a partial oxidation and an increase of the biodegradability (Bandara et al., 1997), or as a post-treatment for the degradation of persistent compounds.

Among AOPs, UV/H₂O₂ is based on the absorption of UV light by hydrogen peroxide, generating $\cdot\text{OH}$ radicals (Lopez et al., 2003). This process has been largely studied on the degradation of organic compounds (Kim and Tanaka, 2009) usually on the context of industrial wastewaters spiked with the pollutants (Baeza and Knappe, 2011; Katsoyiannis et al., 2011; Yuan et al., 2011).

Other AOPs, Fenton and photo-Fenton processes, have been widely studied as a pre or post treatment of a biological treatment, especially for the decontamination of a large range of synthetic and real industrial wastewaters (Oller et al., 2011; Bautista et al., 2008; Bandara et al., 1997).

Most of the photo-Fenton studies deal with the process developed under acidic conditions ($2.5 < \text{pH} < 4$). In waters containing low amount of organic matter, the acidic pH becomes essential since iron remains soluble and the photoactive Fe³⁺-hydroxyl complexes exist in appreciable concentration. These complexes undergo photoreduction via ligand to metal charge transfer (LMCT) to give Fe²⁺ and the powerful oxidant $\cdot\text{OH}$, principal responsible of the pollutants degradation. However, the process can be also carried out at near neutral pH in waters containing dissolved organic matter (DOM) (Spuhler et al., 2010; Moncayo-Lasso et al., 2009). Fe³⁺ may complex with certain of these organic compounds (Lewis et al., 2009; Prato-Garcia et al., 2009; Georgi et al., 2007), specially with those acting as ligands. These complexes have the advantage of being soluble and so avoiding the Fe³⁺ precipitation at neutral pH conditions. Another remarkable point is that they have typically higher molar absorption coefficients in the near-UV and visible regions than do the aquo-Fe³⁺ complexes (Pignatello et al., 2006). In addition, their photo-excitation via LMCT also leads to the production of Fe²⁺ necessary for the Fenton's iron cycle (Fe²⁺ - Fe³⁺) and a ligand radical (Eq. 1).



Thus, photo-Fenton process at natural pH in waters containing DOM can increase the feasibility of using this AOP at large commercial scale, since costs and drawbacks of acidifying and the subsequent neutralization are eliminated. Moreover, DOM can also be related to other positive phenomena associated to micropollutants degradation. When it is exposed to light, the absorption of it, can lead to the formation of excited triplet states of DOM species (³DOM*) which have oxidative reactivity toward a wide range of environmentally relevant compounds (Wenk et al., 2011). Thus, AOPs involving light irradiation such as UV/H₂O₂ or photo-Fenton could also take advantage of the presence of DOM.

Furthermore, both Fe²⁺ and radicals can react with O₂ leading to the formation of other reactive oxygen species (ROS) such as O₂⁻, $\cdot\text{OH}$, H₂O₂ (Feng et al., 2000), which can also be involved at the pollutants degradation.

Few reports have focused on photo-Fenton at near neutral pH as a post-treatment for decontamination of municipal wastewater effluents treated by biological processes, centering on the removal of micropollutants at low concentrations (Klamerth et al., 2011; Klamerth et al., 2010). Frequently, a relevant difficulty related to AOPs studies on ECs removal is the impossibility of assessing the compounds at real concentrations with common available instruments, as they are usually present in waters at nano or microgram concentrations. Recently, screening methods to simultaneously measure several micropollutants have been developed (Martínez et al., 2007; Morasch et al., 2010) based on liquid chromatography and mass spectrometry. In the region of Lausanne, Switzerland, the analytical screening method was designed to simultaneously measure 58 micropollutants based on ultra performance liquid chromatography coupled to a tandem mass spectrometer (UPLC-MS/MS). The inclusion of substances on the list was based on a screening procedure, the analytical feasibility, and previous knowledge of pharmaceuticals detected in water (Perazzolo et al., 2010).

The main goal of this study was to achieve the degradation at natural pH of 32 of the micropollutants designated as environmentally relevant for the region. These 32 emerging contaminants, at real concentrations, include 25 pharmaceutical products, 2 corrosion inhibitors and 5 biocides/pesticides,

contained in the effluent of the MWTP of Vidy, Lausanne (Switzerland). Studies were also widened to mineralization and oxidation accomplished. We have mainly focused on photo-Fenton treatment at near neutral pH. The contribution of two different light sources was also studied. The UV₂₅₄ treatment and dark Fenton were also tested. One goal was to observe the effect of the DOM on the treatments. DOM can affect negatively to the micropollutants degradation, as it can be involved in phenomena such as scavenging/quenching of reactive species, filtering/screening (attenuation) of the photochemically active light, and limiting of the net oxidation due to decay of intermediates (Wenk et al., 2011). Although, as said before, DOM can also contribute to micropollutants removal by the action of photo-sensitizer species, or by complexing with iron keeping it soluble and becoming part of the photo-Fenton's reactions chain.

2. Materials and Methods

Chemicals

All chemicals were used as received. Photo-Fenton experiments were carried out employing ferrous sulphate heptahydrate (Fluka Chemika), hydrogen peroxide (35 % by weight, Sigma-Aldrich) and sodium bisulphite (Fluka Chemika) to stop the (photo) Fenton reactions.

The waste water employed was taken downstream the secondary biological step from the MWTP of Vidy (Lausanne, Switzerland) on May 12th, 2011. None previous treatments were applied. Water samples were always kept in dark conditions and refrigerated.

For the micropollutants analysis, solvents employed were methanol, hexane, acetonitrile, and ethylacetate, which were of super purity quality (Romil). Water was LC-MS quality (Millipore). Deuterated internal standards for all 37 measured compounds were purchased at TRC Chemicals (Canada), Fluka and Ehrenstorfer. All other chemicals were from Biosolve or Sigma-Aldrich. Nitrogen and argon gas were purchased from Carbagas.

Analytical procedures

To determine micropollutants concentration, the process was performed as well described before by Morasch et al. (2010). All the samples were firstly acidified at pH 2.5 and filtered through glass fiber filters with pore size of 0.7 µm. After addition of the internal standards, samples were concentrated by solid-phase extraction (SPE), and finally the analyses were performed by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry UPLC-MS/MS (Acquity UPLC® TQD system, Waters).

Total organic carbon (TOC) was monitored by a SHIMADZU TOC-V CPH/CPN based on combustion catalytic oxidation; the samples were previously acidified with HCl, degassed with O₂ and the purgable organic carbon and the inorganic carbon were eliminated.

Chemical oxygen demand (COD) analyses were done employing digestion solutions for COD (range 0-150 mg L⁻¹), Hach-Lange, Germany.

The pH (HI 221, Hanna instruments) of the samples was measured before and after each treatment.

Residual H₂O₂ was measured right after each experiment with peroxide tests (colorimetric test strips method, 1-100 mg L⁻¹, Merck)

Total iron was measured in the initial wastewater, employing an ICP-OES spectrometer SHIMADZU ICPE-9000.

Experimental

A volume of 400 mL from the effluent of the MWTP was treated in each case. Two different devices were employed, with the aim of having two irradiation sources:

Most of the experiments were performed in a cylindrical water-jacketed glass reactor, in batch mode (Fig. 1). The reactor was equipped with mechanical stirring and a UV-lamp immersed and isolated by a cylindrical quartz tube. A low-pressure mercury lamp (Pen-Ray, 90-0012-01) was used, emitting the primary energy at 254 nm. The lamp employed, previously described by Torres et al. (2007), had a photon flux entering the reactor of 1.5×10^{-6} einstein s⁻¹ (determined by uranylactinometry). The reactor was cooled by a thermostatic bath (Huber, Minichiller) in order to keep the temperature at 17±1 °C.

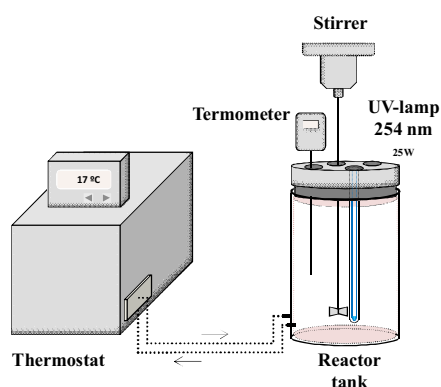


Fig. 1 - UV-light device

Other experiments were carried out in a solar simulator (CPS Suntest System Heraeus Noblelight, Hanau, Germany) (Fig. 2). This lamp had a wavelength spectral distribution with about 0.5% of the emitted photons at wavelengths shorter than 300 nm (UV-C range) and about 7% between 300 and 400 nm (UV-B, A range). The emission spectrum between 400 and 800 nm followed the solar spectrum. The system had a filter in order to cut off wavelength shorter than 290 nm. Temperature in the reactor did never exceed 33 °C. The radiation intensity was 550Wm^{-2} and was monitored by a combination of a UV radiometer and a pyranometer connected to a data-logger (CUV3 and CM6b respectively, Kipp & Zonen). Inside the solar simulator, a cylindrical Pyrex reactor, of 128 mm of diameter and 74 mm of height, with magnetic stirring was placed. It was kept opened in order to receive the irradiation directly from the lamp on top of the device into the water being treated.

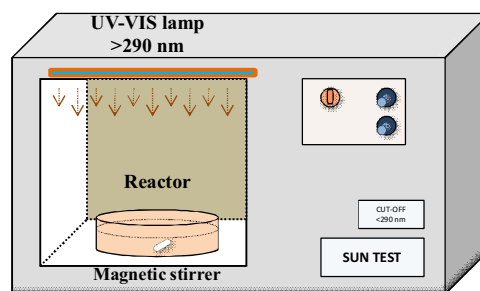


Fig. 2 - Artificial solar-light device

For photo-Fenton experiments, 5 mg L^{-1} of Fe^{2+} from ferrous sulphate were added to the wastewater and homogenized and the H_2O_2 (10, 25 or 50 mg L^{-1}) right before starting the irradiation, in order to avoid dark Fenton reactions. After the treatment time, H_2O_2 residual concentration was measured and eliminated with the correspondent sodium bisulphite quantity. In order to quantify the contribution of each parameter involved at the photo-Fenton experiences, UV/ H_2O_2 (without Fe^{2+}) and dark Fenton (without light irradiation) experiments were also carried out.

3. Results and Discussion

We found that from the 37 compounds which were assessed, high amount of them, 32, were present in the wastewater coming from the secondary effluent of the MWTP (Table 1). Thus, they have not been removed during the biological treatment based on activated sludge and further techniques are confirmed to be required.

One important issue was to find out if the processes were able to attack those compounds present at nanogram levels concentration in a water matrix with DOM present in much higher concentration. With an initial TOC at 15.93 mg L^{-1} , DOM could be a drawback for the process as it can also be oxidized competing with the micropollutants degradation present at much lower concentration ($29.5\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) and/or attenuating the involved oxidative processes. DOC removal evolution is then important to determine how much organic matter is oxidized into CO_2 and inorganic ions. Treatments employing UV-light emitting at 254 nm (UV_{254}) alone, UV/ H_2O_2 without adding Fe^{2+} , dark Fenton ($\text{Fe}^{2+,3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) and photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+,3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{light}$) with UV_{254} and simulated sunlight were performed. Water treated had an initial total iron containing of 1.48 mg L^{-1} , probably coming from previously decontaminating processes at the MWTP, this means that UV/ H_2O_2 experiments also involved photo-Fenton reactions.

3.1 UV₂₅₄ and UV/H₂O₂ treatments

The contribution of the UV₂₅₄ to the micropollutants removal was tested, employing only UV₂₅₄ irradiation (Fig. 1) on the wastewater at natural pH, and temperature at 17 °C. After 10 minutes of irradiation, slight degradation of the pollutants could be observed. The degradation was not relevant or sufficiently effective to consider this treatment alone, but it is important to highlight the contribution of UV light itself to other more efficient processes such as UV/H₂O₂ or photo-Fenton when DOM is present. The global degradation for the micropollutants achieved was 46% after 10 minutes with only UV₂₅₄ radiation.

Several studies have shown that pollutants can undergo degradation by direct UV photolysis (Giri et al., 2011; Sanches et al., 2010; Kim and Tanaka, 2009; Canonica et al., 2008; Lopez et al., 2003) through an electronic excitation of the organic substrate which leads to the transference of an electron from the excited state of the substrate to groundstate molecular oxygen, or the homolysis to form organic radicals which can then react with oxygen (Legrini et al., 1993). Employing a radiation with wavelength of 254 nm as we had (low pressure mercury lamp), we cannot consider the induction of water molecules photolysis to form hydroxyl radicals as it needs lower wavelengths ($\lambda < 190$ nm) (Gonzalez et al., 2004). Studies have shown that pollutants degradation by direct UV photolysis depends largely on the target compound being studied (Kim and Tanaka, 2009).

Other parameters are also important in direct UV photolysis such as the absorption cross section of the medium, the quantum yield of the process, the photon flow rate at the wavelength of excitation, and the concentration of dissolved molecular oxygen (Legrini et al., 1993). Thus, the presence of DOM in the water solution being studied can decrease the possibilities of achieving direct UV photolysis as it can produce filtering and screening of the photochemically active light. However, under UV irradiation DOM can be involved in other positive mechanisms which can improve the indirect degradation of the micropollutants (Canonica, 2007; Buschmann et al., 2005; Doll et al., 2003) mainly studied in natural waters at the sunlight. Light absorption can promote a photosensitizer molecule present in DOM to its excited triplet state (Eq. 2). A variety of pathways may deactivate such triplets, one of them leads to the formation of singlet molecular oxygen (¹O₂), when the energy transfers to oxygen (Eq. 3) (Zepp et al., 1985). Singlet oxygen is an excited form of oxygen, which can react rapidly with certain acceptors often forming peroxidic products as it can interact with a variety of aquatic micropollutants (Canonica and Tratnyek, 2003).



Another possible pathway for deactivation of the oxidative reactive specie ³DOM*, generated by light irradiation, can be the reaction with a pollutant, suffering reduction itself and producing an intermediate radical cation of the pollutant which has the possibility of undergoing parallel reactions and get irreversibly oxidized (Canonica, 2007; Wenk et al., 2011).

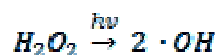
In our case, with only UV₂₅₄ after 10 minutes we observed a complete removal in four compounds, the pharmaceuticals diclofenac, ketoprofen and mefenamic acid, and the herbicide diuron. Diclofenac, ketoprofen and diuron seemed to be undergoing UV direct photolysis, in accordance with previous studies which report them to be easily degradable by this technique (Giri et al., 2011; Kim and Tanaka, 2009; Kim et al., 2009; Sanches et al., 2010). However, in previous comparative studies with other pharmaceuticals (Rivas et al., 2010; Kim and Tanaka, 2009), mefenamic acid showed low degradations. It is possible that indirect photolysis is also affecting its removal in this case.

A removal over a 70% for sotalolol, mecoprop and terbutryn was achieved. Six compounds remained not degraded or less than a 10%, these were gabapentin, trimethoprim, metformin, primidone, azithromycin and clarithromycin. Previous studies have shown also very low efficiency of photolysis in the case of trimethoprim (Baeza and Knappe, 2011), low degradation for primidone (Kim et al., 2009) and clarithromycin which has also very low efficiencies (Kim and Tanaka, 2009; Kim et al., 2009; Giri et al., 2011).

Thus, direct or/and indirect photolysis of the micropollutants is taking place in the water we are studying, as it can be noted by the results. Photolytic ECs degradation is not negligible probably because DOM could play a role in ROS generation, so it does not only represent a potential competitive target of ROS (specially •OH) consumption.

Initial wastewater employed in the treatments coming from the MWTP contained already 1.48 mg L⁻¹ of total iron, this means that experiments using UV₂₅₄ and H₂O₂, could have the contribution of different and important phenomena: direct and indirect photolysis, UV/H₂O₂ process, Fenton and photo-Fenton processes.

As known, the UV/H₂O₂ process implies the cleavage of H₂O₂ molecules by UV-light into hydroxyl radicals (Eq. 4) (Legrini et al., 1993).



(4)

Treatment with UV and H₂O₂, without adding extra iron to the solution, showed an increase in the degradation of the micropollutants compared with the use of UV₂₅₄ alone. The global degradation reached was 81% after 10 minutes with an initial concentration of 50 mg L⁻¹ of H₂O₂ added. Diclofenac, ketoprofen, mefenamic acid and diuron achieved 100% of degradation, as expected as the UV₂₅₄ treatment alone could remove them in the previous experience. Sotalol, mecoprop and terbutryn, which achieved more than a 70% with UV₂₅₄, reached a 100% for the two first ones, and terbutryn stayed at 83%. Total degradation was also achieved for ibuprofen, naproxen, norfloxacin, ofloxacin and triclosan, with an increasing factor on the percentage of removal when adding H₂O₂ under UV₂₅₄ of 2.9, 1.6, 2.8, 1.5, 3.5, respectively. The lower degradation in this case (< 50%) with UV+H₂O₂, was seen for the metformin with a 34% removal. (Table 1). After 30 minutes of treatment, in the same conditions, the degradation increased up to 97%, and only two of the micropollutants, the pharmaceuticals metformin and gabapentin, remained over its limit of quantification (LOQ) with 11 and 99 of % removal, respectively (Table 1).

It is important to point out again that the degradation of micropollutants was achieved in spite of more high concentration of DOM.

Table 1 - Summary of micropollutants occurrence and its removal (%) by UV and UV/H₂O₂ treatments. nd: not detected, under LOQ (limit of quantification); UV: UV at 254 nm

Family/Fonction	Substances	LOQ (ng L ⁻¹)	wastewater after secondary Vidy MWTP (ng L ⁻¹)	UV ₂₅₄ 10 min	UV + H ₂ O ₂ (50 mg L ⁻¹) 10 min	UV + H ₂ O ₂ (50 mg L ⁻¹) 30 min	
Pharmaceuticals	Lipid regulators	Bezafibrate	8	426	24	75	100
		Gemfibrozil	2	25	18	75	100
		Simvastatin	15	nd	nd	nd	nd
	Antidiabetic drug	Metformin	15	1,027	6	34	11
	Antiepileptic drugs	Carbamazepin	9	263	23	75	100
		Gabapentin	7	1,737	10	53	99
	Analgesics	Diclofenac	15	518	100	100	100
		Ibuprofen	15	112	34	100	100
		Ketoprofen	10	123	100	100	100
		Mefenamic acid	15	291	100	100	100
	Beta Blockers	Naproxen	30	178	62	100	100
		Paracetamol	50	nd	nd	nd	nd
		Primidone	5	49	5	65	100
		Atenolol	7	669	20	58	100
	Antibiotics	Metoprolol	5	179	14	73	100
		Sotalol	5	260	86	100	100
		Azithromycin	40	295	0	50	100
		Ciprofloxacin	15	129	48	69	100
		Clarithromycin	3	518	0	56	100
		Metronidazole	50	456	24	52	100
		Norfloxacin	15	27	36	100	100
		Ofloxacin	15	41	65	100	100
	X-Ray contrast media	Sulfamethoxazole	5	578	51	98	100
		Trimethoprim	5	131	7	66	100
		Iopamidol	240	1,716	100	100	100
	Corrosion inhibitors	Iopromide	600	nd	nd	nd	nd
		Benzo-triazole	19	2,781	40	71	100
Biocides / Pesticides	Methylbenzotriazole	10	1,535	37	72	100	
	Biocide	Triclosan	50	135	29	100	100
	Herbicides	Atrazin	4	9	100	100	100
		Diuron	40	57	100	100	100
		Isoproturon	10	nd	nd	nd	nd
	Algicides	Mecoprop	5	34	82	100	100
		Irgarol	3	nd	nd	nd	nd
	Terbutryn	3	19	74	83	100	
Σ micropollutants (ng L ⁻¹)				29,506	9,675	4,355	1,630
% global degradation					46.44	80.84	97.01
TOC (mg L ⁻¹)				18.8			20.1
COD (mg L ⁻¹)				126.9			106.7
pH (after treatments)				7.42	7.72	6.31	6.85
Total-iron (mg L ⁻¹)				1.48			

3.2 Fenton and photo-Fenton at neutral pH treatment

Fenton (Fe^{2+,3+}/ H₂O₂) and photo-Fenton (Fe^{2+,3+}/ H₂O₂/light) were tested for the removal of the micropollutants, with and without the catalyst iron added, and employing two different light sources: UV₂₅₄ (Fig. 1), on which we have mainly focused, and simulated sunlight (Fig. 2).

Photo-Fenton studies are usually developed in acidic condition (2.5<pH<3-4) which is the optimum for aquatic solutions not containing organic matter. Our study has been developed at near neutral pH (7.42), without any change from the natural one. This provides the advantage to avoid the acidification and neutralisation of large amounts of wastewater in a real large scale application. In addition, when DOM is present, and this is the case, it counteracts the negative effect of the neutral pH, as explained later.

Different experiences have been developed in order to establish the best conditions for the micropollutants removal. Fenton technique (Fig. 1) was developed with 50 mg L⁻¹ of H₂O₂, and 5 mg L⁻¹ of Fe²⁺ in the absence of light. Photo-Fenton was studied varying some parameters as light irradiation (UV₂₅₄ and artificial sunlight), H₂O₂ concentrations (10, 25 and 50 mg L⁻¹), and the iron amount, adding 5 mg L⁻¹ or not adding any, as 1.48 mg L⁻¹ of total iron was already present in the wastewater. In terms of global degradation, the

best result could be observed for the photo-Fenton technique with UV₂₅₄, 5 mg L⁻¹ of Fe²⁺, and 50 mg L⁻¹ of H₂O₂.

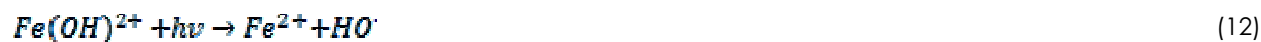
In Fenton process, the main reaction is the one involving the formation of hydroxyl radicals from the interaction between ferrous ions and hydrogen peroxide (Eq. 5)



In the absence of organic matter and a pH ~ 3, iron cycles between +II and +III oxidation states as described next, resulting the net reaction to be iron-catalyzed conversion of H₂O₂ to molecular oxygen and water (Eq. 6-11) (Pignatello et al., 2006).



As reaction (6) has much lower constant rate than reaction (5), the availability of iron is not always optimum. However, the Fenton process can be improved by assisting it with light irradiation. In acidic solutions, the Fe³⁺ forms the hydroxy complexes, such as Fe(OH)²⁺ and Fe₂(OH)₂⁴⁺, which absorb light appreciably in the UV/visible region, undergoing photoreduction to give [•]OH and Fe²⁺ (Eq. 12) Thus, the whole mechanism is enhanced as more [•]OH are being produced and Fe²⁺ can then be recycled at higher rate for the reaction with the H₂O₂ (Eq. 12)



In the case that the pH increases and goes near neutral, the ferric ions result to precipitate to amorphous ferric oxyhydroxides, in the absence of other iron complexing substances. So no available iron keeps soluble for feeding the photocatalytic system. When there is organic matter present, some compounds, especially those acting as polydentate ligands, can complex with ferric ions. These complexes can be useful to keep the iron soluble when the solution is at neutral pH, as in our case of study where there is DOM present. These complexes typically have higher molar absorption coefficients in the near-UV and visible regions than do the aquo complexes, undergoing via LMCT to the production of Fe²⁺ and a ligand radical (Eq. 1).



Thus, the Fe²⁺ can react with the hydrogen peroxide to give [•]OH, and the oxidized ligand can be involved in new reactions for the micropollutants degradation. Several studies have employed different iron ligands for the degradation of organic pollutants, such as polycarboxylates, as oxalate (Klamerth et al., 2011; Chaudhuri and Wei, 2009; Georgi et al., 2007) or citrate, and gluconic acid (Lewis et al., 2009). The direct photolysis of Fe³⁺-oxalate complexes produces the carboxylate radical anion C₂O₄^{•-}. This radical can then react with O₂ leading to the formation of a sequence of oxidants (O₂^{•-}/HO₂[•], H₂O₂, [•]OH) (Pignatello et al., 2006; Feng et al., 2000; Zuo and Hoigne, 1992).

Fenton experiment could completely remove only one of the micropollutants, the norfloxacin after 30 minutes, and 10 of the 30 compounds detected in the water remained degraded less than a 15% or not degradation was found.

The addition of light to the Fenton improves noticeably the results. The global degradation increases from 31% with the Fenton process up to a 97% adding UV₂₅₄, in the same conditions of iron and H₂O₂ concentrations (5 and 50 mg L⁻¹, respectively) and after 30 minutes of treatment (Table 2). The importance of the light irradiation is due to the photo-chemistry of the Fe³⁺ which is probably complexing with organic

ligands present in the solution, but also to the action of the UV light itself and its interaction with H₂O₂ and the organic matter, as explained previously.

Photo-Fenton (UV₂₅₄) technique, adding 5 mg L⁻¹ of Fe²⁺, was investigated changing the H₂O₂ concentrations at 10, 25 and 50 mg L⁻¹. Results showed best global degradations as the H₂O₂ concentration increased (Table 2). Global percentages of degradation reached were 64, 70 and 76%, after 10 minutes, for 10, 25 and 50 mg L⁻¹ of H₂O₂, respectively. Even though, remaining H₂O₂ could be measured after the experiments at quantities not far from the initial one in all cases.

Global degradation of the micropollutants with 50 mg L⁻¹ of H₂O₂ and 5 mg L⁻¹ of Fe²⁺, was 76, 97 and 100% after 10, 30 and 90 minutes of treatment, respectively. The compounds remaining in some quantity after the experiments in the solution were 20, 4 and none after 10, 30 and 90 minutes, respectively. Best degradation profiles were obtained for the pharmaceuticals diclofenac, ketoprofen, mefenamic acid, naproxen, ciprofloxacin, norfloxacin, ofloxacin and the biocides/pesticides triclosan, diuron and terbutryn, all of them were removed in the first 10 minutes (Table 2). Within this time, diclofenac, ketoprofen, mefenamic acid, naproxen, norfloxacin, ofloxacin, triclosan and diuron achieved 100% of degradation, as expected as the UV+H₂O₂ (without adding iron) treatment removed them in the previous experience. Ciprofloxacin and terbutryn showed an increasing factor in the percentage of removal compared with the UV+H₂O₂ treatment of 1.4 and 1.2, respectively. On the other hand ibuprofen, sotalol and mecoprop appeared not totally degraded (63, 84 and 84 %, respectively) in 10 minutes, meanwhile they were completely removed using UV+H₂O₂.

Table 2 - Summary of micropollutants removal (%) by Fenton and photo-Fenton treatments.

^a mg L⁻¹ Fe²⁺, ^b mg L⁻¹ H₂O₂, nd: not detected, under LOQ (limit of quantification), na: not analyzed UV: UV at 254 nm, ST: Artificial Sun Test

(next page)

Substances	Fenton (5 ^a /50 ^b) 30 min	Photo- Fenton _{UV} (5 ^a /50 ^b) 10 min	Photo- Fenton _{UV} (5 ^a /50 ^b) 30 min	Photo- Fenton _{UV} (5 ^a /50 ^b) 90 min	Photo- Fenton _{UV} (5 ^a /25 ^b) 10 min	Photo- Fenton _{UV} (5 ^a /25 ^b) 30 min	Photo- Fenton _{UV} (5 ^a /10 ^b) 10 min	Photo- Fenton _{ST} (5 ^a /50 ^b) 90 min
Bezafibrate	37	73	100	100	68	97	58	40
Gemfibrozil	22	62	100	na	51	100	17	21
Simvastatin	nd	nd	nd	na	nd	nd	nd	nd
Metformin	43	43	88	na	46	83	47	75
Carbamazepine	37	70	100	100	64	100	50	40
Gabapentin	11	49	97	100	39	91	29	7
Diclofenac	24	100	100	100	100	100	100	96
Ibuprofen	0	63	100	na	53	100	43	0
Ketoprofen	6	100	100	na	100	100	100	100
Mefenamic acid	86	100	100	na	100	100	100	100
Naproxen	81	100	100	100	100	100	100	100
Paracetamol	nd	nd	nd	na	nd	nd	nd	nd
Primidone	12	54	100	100	45	100	26	14
Atenolol	25	59	100	100	42	100	37	38
Metoprolol	4	64	100	na	53	100	39	18
Sotalol	39	84	100	100	83	100	78	60
Azithromycin	23	39	100	na	26	100	11	32
Ciprofloxacin	60	100	100	na	100	100	100	100
Clarithromycin	10	42	93	100	28	91	18	15
Metronidazole	55	63	100	na	35	100	59	88
Norfloxacin	100	100	100	na	100	100	100	100
Ofloxacin	49	100	100	na	100	100	100	100
Sulfamethoxazole	0	97	100	100	97	100	96	0
Trimethoprim	20	66	100	100	45	100	36	43
Iopamidol	28	73	100	100	73	100	79	13
Iopromide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Benzotriazole	4	67	100	100	52	99	42	4
Methylbenzotriazole	7	67	100	na	55	99	43	12
Triclosan	0	100	44	100	100	100	100	33
Atrazin	0	43	100	100	36	100	38	15
Diuron	53	100	100	na	100	100	100	46
Isoproturon	nd	nd	nd	na	nd	nd	nd	nd
Mecoprop	34	84	100	100	100	100	78	44
Irgarol	nd	nd	nd	na	nd	nd	nd	nd
Terbutryn	59	100	100	100	100	100	100	70
∑ miropollutants (ng L ⁻¹)	13,663	5,146	380	0	6,430	568	7,399	11,474
% global degradation	30.99	75.53	97.43	100.0	69.63	98.65	64.10	47.45
TOC (mg L ⁻¹)			16.0	12.9				
COD (mg L ⁻¹)			95.9	87.3				
pH (after treatments)	7.03	5.99	7.80	6.71	6.60	8.13	7.87	8.04

We have observed that the iron content did not result a limiting parameter for the removal of the micropollutants, so working only with the amount of iron already present in the wastewater (1.48 mg L⁻¹) the degradation degrees were comparable with the results when iron (5 mg L⁻¹) was initially added.

Figure 3 shows the comparison of the different treatments tested, by percentage of degradation of the micropollutants.

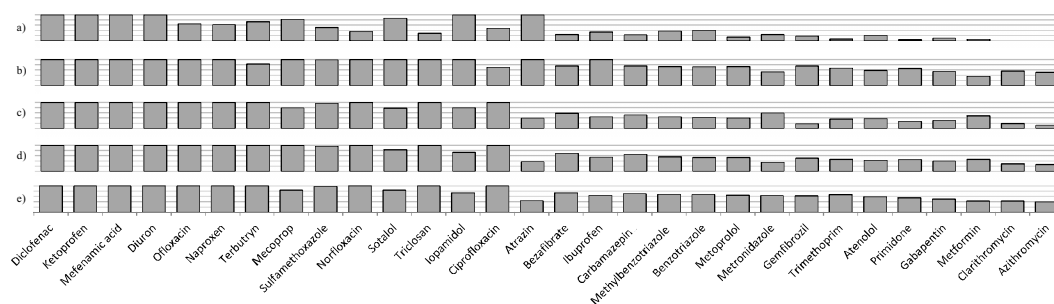


Fig. 3 - Percentage of micropollutants removal (0-100) within 10 minutes by treatments: a) UV₂₅₄, b) UV₂₅₄ + 50 mg L⁻¹ H₂O₂, c) UV₂₅₄ + 5 mg L⁻¹ Fe²⁺ + 10 mg L⁻¹ H₂O₂ d) UV₂₅₄ + 5 mg L⁻¹ Fe²⁺ + 25 mg L⁻¹ H₂O₂ e) UV₂₅₄ + 5 mg L⁻¹ Fe²⁺ + 50 mg L⁻¹ H₂O₂

It can be pointed out the high percentage of removal obtained for the micropollutants and processes tested in spite the high concentration of DOM present in the medium.

In order to measure the importance of the type of light employed, another irradiation source was tested, the suntest system (Fig. 2). This experience showed a global degradation of 47% after 90 minutes of treatment with 50 mg L⁻¹ of H₂O₂ and 5 mg L⁻¹ of Fe²⁺, far from the 100% we could observe employing the UV₂₅₄. It must be taken into account that the devices employed for these two irradiations were not the same; however, results showed a remarkable difference as it can be seen. Thus, UV at wavelength of 254 nm must be then taken into consideration because it plays an important role in all the processes experimented for this global study as it can be noticed by the results presented until now: the direct photolysis of the compounds, the indirect photolysis through the interaction with the DOM present in the solution and the cleavage of the H₂O₂ to form hydroxyl radicals, apart from the photo-Fenton process itself.

DOM present in the media could be seen as a possible drawback, as it could attenuated the active light or act as reactive species scavenger as the *OH. Nevertheless, good results were achieved with photo-Fenton employing UV₂₅₄ (Fig. 1). With an initial TOC in the wastewater of 15.93 mg L⁻¹, the possible inconveniences of the DOM occurrence did not appeared to be significant. Furthermore, it is possible that its presence resulted also positive by the generation of reactive species as described before. We assumed that some part of the DOM is being oxidized through the photo-Fenton process, even though it is not affecting substantially to the chemical compounds degradation.

The UV+H₂O₂, without adding Fe²⁺, after 30 minutes of treatment showed no mineralization; meanwhile almost all of the micropollutants, except two, were degraded in the media. This technique seems to attack the compounds present in the water at nanograms concentrations despite the DOM present in it, which in this case is not competing in any significant way. The amount of iron in the solution affected slightly to the mineralization degree observed, as it increased up to a 6.5% when Fe²⁺ (5 mg L⁻¹) was added. Meanwhile, the COD underwent a reduction of 16 and 24 % without and with iron added, respectively, after 30 minutes of treatment (Fig. 4). Global oxidation could be noticed from the decrease of the ratio COD/TOC, which went down from 8.0 in the initial wastewater to 5.6 for the UV+H₂O₂ experiment, and to 6.4 for the UV+H₂O₂+ Fe²⁺, after 30 minutes. Even if the micropollutants have been degraded after this time in a 97%, the mineralization reached is not high. This proves that this technique is not being negatively affected by the DOM present and the effectiveness of the treatment and the selectivity for attacking the micropollutants at very low concentrations is high.

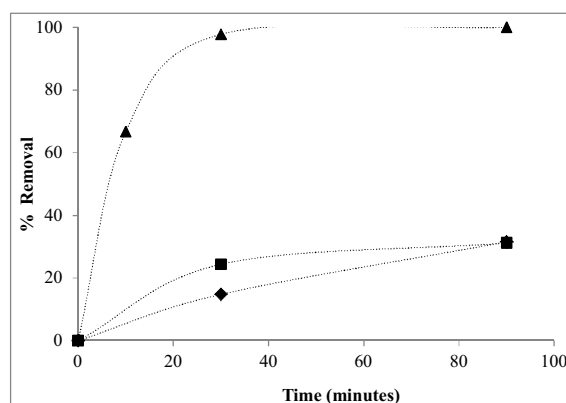


Fig. 4 - Photo-Fenton_{UV} treatment ($UV_{254} + 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+} + 50 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$), % of removal ▲ summatory of micropollutants, □ COD ◆ DOC

3.3 Mechanisms involved at the micropollutants degradation

In order to explain in an abbreviated way all the mechanisms which could be involved when there are iron, H_2O_2 , light and DOM present in the water at neutral pH, the schema of figure 5 is proposed. In this figure different possible paths for the micropollutants removal are presented. Summarizing, the main mechanisms through the micropollutants can be degraded could be: direct photolysis, or indirect photolysis through the DOM present, the attack of hydroxyl radicals after their generation by the photolysis of H_2O_2 , Fenton and the photo-Fenton reactions, or the attack of other ROS.

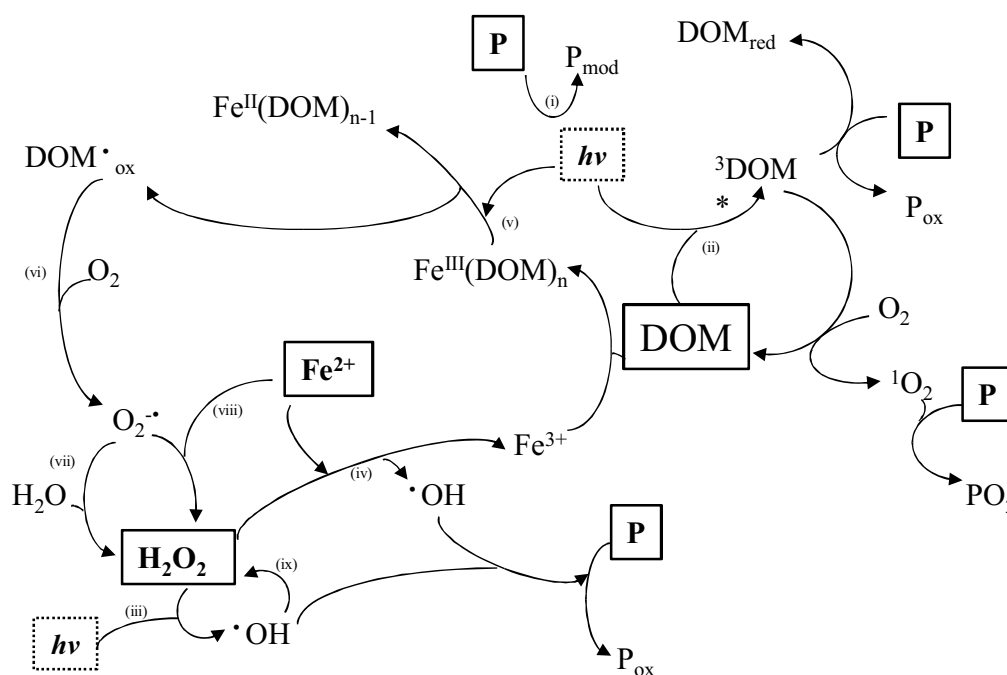


Fig. 5 - Schema of the possible mechanisms involved in the micropollutants degradation.

Next, figure 5, shows these mechanisms: (i) Direct ultraviolet photolysis of micropollutants (P) through an electronic excitation of the organic substrate or homolysis of the molecule to form another byproduct (P_{mod}) (Legrini et al., 1993). (ii) Light (UV/visible) absorption by a photosensitizer molecule present in dissolved organic matter (DOM) which promotes it into its excited triplet state ($^3\text{DOM}^*$), that can then react with P, or with oxygen to form singlet molecular oxygen ($^1\text{O}_2$) which will react afterwards with P (Wenk et al., 2011; Canonica, 2007; Zepp et al., 1985). (iii) Cleavage of an H_2O_2 molecule into hydroxyl radicals by UV light (254 nm) which can then oxidize P (Legrini et al., 1993). (iv) Fenton reactions with oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} by H_2O_2 and the formation of hydroxyl radicals which then react with P. (v) Formation of complexes between the Fe^{3+} and DOM present with ligand properties, and absorption of light (UV/visible) undergoing via LMCT to the production of Fe^{2+} and a ligand radical (Pignatello et al., 2006). (vi) Reaction of the radical formed with O_2 leading to the formation of the radicals $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$. (vii) Formation of H_2O_2 in aqueous systems where the superoxide anion ($\text{O}_2^{\cdot-}$) will readily disproportionate to yield the H_2O_2 (Legrini et al., 1993). (viii) Formation of

H₂O₂ through the reaction of O₂^{•-}/HO₂[•], Fe²⁺ and H⁺ leading to Fe³⁺ and H₂O₂, not very important at neutral pH (Feng et al., 2000). (ix) Radical-radical (2•OH) recombination to form H₂O₂ (Legrini et al., 1993).

In all these mechanisms proposed, H₂O₂ appears to be consumed as an electron acceptor in the Fenton, photo-Fenton process, and a radical source in UV/H₂O₂ system but it is also generated in processes vii, viii and ix. Indeed, experiments with UV+H₂O₂ and photo-Fenton were developed with an initial amount of H₂O₂ of 10, 25 or 50 mg L⁻¹ and in all cases we found concentrations of this compound at the end of the experiences at values in the same order of magnitude than we had at the beginning. This observation could be related to this proposal of the H₂O₂ acting as a catalyst, and being consumed and also generated. The COD decrease that we observed, were 20.1 mg O₂ L⁻¹ at the UV+H₂O₂ treatment (50 mg H₂O₂ L⁻¹/ UV₂₅₄), and 30.9 mg O₂ L⁻¹ for the photo-Fenton process (5 mg Fe²⁺ L⁻¹/50 mg H₂O₂ L⁻¹/ UV₂₅₄) after 30 minutes. If we assume that the main part of the oxidation of the organic matter present is taking place through reactions activated by the H₂O₂, a decrease of the COD of 20.1 and 30.9 mg O₂ L⁻¹ would mean a consumption of 21.4 and 32.8 mg H₂O₂ L⁻¹, respectively. According to the experiences, these H₂O₂ depletions were not observed, as they were very slight in all cases, and this could lean the fact that the H₂O₂ is being generated in the whole mechanism.

Conclusions

Different AOPs (UV₂₅₄, Fenton and photo-Fenton) have been tested in the treatment of 32 micropollutants present in the effluent coming from a MWPT. This experimental study evidences the potential use of the photo-Fenton process at neutral pH for the removal of such micropollutants, within reasonable times. One important key of this work has been to demonstrate that the photo-Fenton, employing UV₂₅₄, is highly efficient at natural pH. This enhances the possibility of using it for real applications at large scale. In addition, we have found that, in wastewaters coming from MWTP already containing iron in quantities of at least 1.5 mg L⁻¹, this amount of catalyst can be enough not being necessary to add more for the photo-Fenton process.

The presence of organic matter (DOM) in the wastewater in order of magnitudes of 2,000 times above the micropollutants initial concentration did not represent a drawback for the chemicals removal. It is possible that its presence is even favoring their degradation, by the action of photo-sensitizer species, or by complexing with iron keeping it soluble and becoming part of the photo-Fenton's reactions chain.

Fenton and photo-Fenton employing sunlight simulator reached low micropollutants removals. Meanwhile, results improved noticeably when photo-Fenton was developed using UV₂₅₄ light. In this case, best degradations were obtained as we increased the H₂O₂ concentration (97% of removal in 30 minutes for [H₂O₂] = 50 mg L⁻¹ and [Fe²⁺] = 5 mg L⁻¹). However, the lowest amount tested, 10 mg L⁻¹, presented good percentages of removal in order to consider it for real applications. Attending to results, H₂O₂ appeared to act as a catalyst in the whole process.

Finally, it would be interesting to test at pilot scale the applicability of this method on the elimination of micropollutants in WWTP as an alternative treatment to ozonation or powdered activated carbon.

Acknowledgements

Authors wish to thank the manager and technicians from the WWTP of Vidy, Lausanne for kindly supplying water samples, the Swiss-Hungarian Cooperation Programme "Sustainable fine chemical, pharmaceutical industry: screening and utilization of liquid wastes-Innovative Approaches for the Abatement of Industrial/Toxic Waste in Aqueous Effluents", and the Spanish Ministry of Science and Innovation (FPI research fellowship, ref. BES-2009-022963).

REFERENCES

- Abegglen, C.; Böhler, M.; Hollender, J.; Zimmermann, S. G.; Zwicknagl, B.; von Gunten, U.; Siegrist, H.; Thonney, D. 2010. Micropollutants in Wastewater Treatment Plants. Technical Procedures for the removal of organic trace substances. (Mikroverunreinigungen in Kläranlagen. Technische Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen). Gas, Wasser und Abwasser 7, 587-594.
- Baeza, C., Knappe, D.R.U., 2011. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low- pressure UV Photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. Water Research 45, 4531-4543.
- Bandara, J., Pulgarin, C., Peringer, P., Kiwi, J., 1997. Chemical (photo-activated) coupled biological homogeneous degradation of p-nitro-o-toluene-sulfonic acid in a flow reactor. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 111 (1-3), 253-263.
- Bandara, J., Nadtochenko, V., Kiwi, J., Pulgarin, C., 1997. Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (orange II) via advanced oxidation technologies. Water Sciences and Technology 35 (4), 87-93.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J., 2008. Review: An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. Chem. Technol. Biotechnol. 83, 1323-1338.

- Buschmann, J., Canonica, S., Lindauer, U., Hug, S. J., Sigg, L., 2005. Photoirradiation of dissolved humic acid induces arsenic (III) oxidation. *Environmental Science and Technology* 39 (24), 9541-9546.
- Canonica, S., Meunier, L., von Gunten, U., 2008. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Research* 42 (1-2), 121-128.
- Canonica, S., 2007. Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states. *Chimia* 61 (10), 641-644.
- Canonica, S., Tratnyek, P. G., 2003. Quantitative structure-activity relationships for oxidation reactions of organic chemicals in water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (8), 1743-1754.
- Chaudhuri, M., & Wei, T. Y., 2009. Decolourisation of reactive dyes by modified photo-fenton process under irradiation with sunlight. *Nature Environment and Pollution Technology* 8 (2), 359-363.
- Doll, T. E., Frimmel, F. H., 2003. Fate of pharmaceuticals - photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere* 52 (10), 1757-1769.
- Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L.G.T., Dezotti, M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials* 149, 631-642.
- Feng, W., Nansheng, D., 2000. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A mini-review. *Chemosphere* 41, 1137-1147.
- Georgi, A., Schierz, A., Trommler, U., Horwitz, C.P., Collins, T.J., Kopinke, F.D., 2007. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 26-36.
- Giri, R. R., Ozaki, H., Takayanagi, Y., Taniguchi, S., Takanami, R., 2011. Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pharmaceutical compounds in mixed solution. *International Journal of Environmental Science and Technology* 8 (1), 19-30.
- Gonzalez, M. G., Oliveros, E., Wörner, M., Braun, A. M., 2004. Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 5 (3), 225-246.
- Herrera, F., Pulgarin, C., Nadochenko, V., Kiwi, J., 1998. Accelerated photo-oxidation of concentrated p-coumaric acid in homogeneous solution. mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark. *Applied Catalysis B: Environmental* 17 (1-2), 141-156.
- Katsoyiannis, I.A., Canonica, S., von Gunten, U., 2011. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research* 45, 3811-3822.
- Kim, I., Tanaka, H., 2009. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment International* 35 (5), 793-802.
- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H., 2009. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in japan. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2-3), 1134-1140.
- Klamerth, N., Malato, S., Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A., 2011. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. *Catalysis Today* 161 (1), 241-246.
- Klamerth, N., Malato, S., Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A., 2010. Application of Photo-Fenton as a Tertiary Treatment of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1792-1798.
- Kuster, M., Lopez de Alda, M.J., Hernando, M.D., Petrovic, M., Martín-Alonso, J., Barcelo, D., 2008. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology* 358, 112-123.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93 (2), 671-698.
- Lewis, S., Lynch, A., Bachas, L., Hampson, S., Ormsbee, L., Bhattacharyya, D., 2009. Chelate-Modified Fenton Reaction for the Degradation of Trichloroethylene in Aqueous and Two-Phase Systems. *Environmental Engineering Science* 26 (4), 849-859.
- Lopez, A., Bozzi, A., Mascolo, G., Kiwi, J., 2003. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156, 121-126.
- Martinez Bueno, M.J., Agüera, A., Gomez, M.J., Hernando, M.D., Garcia-Reyes, J.F., Fernandez-Alba, A.R., 2007. Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater. *Anal. Chem.* 79, 9372-9384.
- Moncayo-Lasso, A., Sanabria, J., Pulgarin, C., Benítez, N., 2009. Simultaneous E. coli inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water. *Chemosphere* 77, 296-300.
- Morash, B., Bonvin, F., Reiser, H., Grandjean, D., De Alencastro, L.F., Perazzolo, C., Chèvre, N., Khon, T., 2010. Occurrence and fate of micropollutants in the vidy bay of lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 1658-1668.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment* 409, 4141-4166.
- Pal, A., Gin, K.Y.H., Lin, A.Y.C., Reinhard, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment* 408, 6062-6069.
- Perazzolo, C., Morash, B., Khon, T., Magnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., 2010. Occurrence and fate of micropollutants in the vidy bay of lake Geneva, Switzerland. Part I: Priority list for environmental risk assessment of pharmaceuticals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29 (8) 1649-1657.
- Petrovic, M., Gonzalez, S., Barcelo, D., 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* 22 (10), 685-696.

- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1) 1-84.
- Prato-Garcia, D., Vasquez-Medrano, R., Hernandez-Esparza, M., 2009. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. *Solar Energy* 83, 306-315.
- Rivas, J., Gimeno, O., Borralho, T., Carbajo, M., 2010. UV-C photolysis of endocrine disruptors. The influence of inorganic peroxides. *Journal of Hazardous Materials* 174 (1-3), 393-397.
- Pulgarin, C., Kiwi, J., 1996. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia* 50 (3), 50-55.
- Sanches, S., Barreto Crespo, M. T., Pereira, V. J., 2010. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Research* 44 (6), 1809-1818.
- Santos, L.H.M.L.M., Araujo, A.N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., Montenegro, M.C.B.S.M., 2010. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment *Journal of Hazardous Materials* 175, 45-95.
- Spuhler, D., Rengifo-Herrera, A.J., Pulgarin, C., 2010. The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, 126-141.
- Torres, R., Petrier, C., Combet, E., Moulet, F., Pulgarin, C., 2007. Bisphenol A Mineralization by Integrated Ultrasound-UV-Iron (II) Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 41, 297-302.
- Wenk, J., Von Gunten, U., Canonica, S., 2011. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical. *Environmental Science and Technology* 45 (4), 1334-1340.
- Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Wei, D., Chen, Y., Qu, J., 2011. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials* 185, 1256-1263.
- Zepp, R. G., Schlotzhauer, P. F., Sink, R. M., 1985. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substances. *Environmental Science and Technology* 19 (1), 74-81.
- Zuo, Y., Holgne, J., 1992. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes. *Environmental Science and Technology* 26 (5), 1014-1022.
- FOEN - Swiss Federal Office for the Environment, 2011. Wastewater treatment measures to reduce micropollutants - further action. Newsletter n°9, 2 pages. -
- <http://www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/11218/index.html?lang=en>. October 14th, 2011.
- www.cipel.org, October 19th, 2011.
- www.lausanne.ch, October 19th, 2011.
- www.leman21.ch, October 19th, 2011.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant

N. De la Cruz^{a,b}, L. Esquius^a, D. Grandjean^c, A. Magnet^d, A. Tungler^e,
L.F. de Alencastro^c, C. Pulgarin^{a,*}

^a Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, GCEC, EPFL, Bât. CH, 1015 Lausanne, Switzerland

^b Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, C/Martí i Franquet 1, 08028 Barcelona, Spain

^c Central Environmental Laboratory, School of Architecture, Civil and Environmental Engineering, EPFL, 1015 Lausanne, Switzerland

^d Wastewater Treatment Plant of Vidy, Lausanne, Switzerland

^e Hungarian Academy of Sciences Centre for Energy Research, Konkoly Thege Miklós út 29-33, Budapest 1121, Hungary

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 April 2013

Received in revised form

4 July 2013

Accepted 5 July 2013

Available online xxx

Keywords:

Micropollutants

Emergent contaminants

Neutral photo-Fenton

UV

UV/H₂O₂

Pilot-scale

Domestic wastewater

decontamination

Costs

ABSTRACT

This study focuses on the removal of 22 selected micropollutants in an effluent from a municipal wastewater treatment plant (MWWP) at pilot scale. A reactor of 17 L with five low pressure mercury lamps emitting at 254 nm (UV₂₅₄) was used. The 22 micropollutants include 15 pharmaceuticals, 2 X-ray contrast media, 1 corrosion inhibitor and 4 herbicides/pesticides. Five of these 22 compounds were used as indicative substances as proposed by the Swiss Federal Office for the Environment (FOEN) (gabapentin, diclofenac, sulfamethoxazole, benzotriazole and macropip).

Treatments included UV₂₅₄ light alone, UV₂₅₄ + H₂O₂ and UV₂₅₄ + H₂O₂ + Fe²⁺. Wastewater coming from the MWWP already contained iron with an average total iron of 1.6 mg L⁻¹. Original pH was not modified and remained between 6 and 7. The parameters changed during the experiments to find the optimal conditions were: wastewater flow rate (2–14 m³ h⁻¹), H₂O₂ concentration (20–50 mg L⁻¹) and Fe (II) concentration (0–4 mg L⁻¹). Chemical removal rates were greater than 80% for the majority of the flow rates tested.

Operating costs for the different conditions evaluated were also estimated and compared.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Concern about micropollutants has increased over the last years. Micropollutants refer to organic substances occurring

in waters at nanograms or micrograms per liter. They include substances such as pharmaceuticals, compounds with biocidal properties, food additives, cosmetic ingredients or detergents. These undesirable compounds are being released

* Corresponding author. Tel.: +41 21 693 47 20; fax: +41 21 693 56 90.

E-mail address: ceae.pulgarin@epfl.ch (C. Pulgarin).

0043-1354/\$ – see front matter © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>

Please cite this article in press as: De la Cruz, N., et al., Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant, *Water Research* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>

Degradation of emergent contaminants by UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant

N. De la Cruz^{a,b}, L. Esquiús^a, D. Grandjean^c, A. Magnet^d, A. Tungler^e, L.F. de Alencastro^c and C. Pulgarín^{a,*}.

^aInstitut des Sciences et Ingénierie Chimiques, GSEC, EPFL, Bât. CH, 1015 Lausanne, Switzerland. ^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, C/ Martí I Franques 1, 08028 Barcelona, Spain. ^cCentral Environmental Laboratory, School of Architecture, Civil and Environmental Engineering, EPFL, 1015 Lausanne, Switzerland. ^dWastewater treatment plant of Vidy, Lausanne, Switzerland. ^eHungarian Academy of Sciences Centre for Energy Research, Konkoly Thege Miklós út 29-33, Budapest 1121, Hungary, * Tel.: +41 21 693 47 20; fax: +41 21 693 56 90; e-mail address: cesar.pulgarin@epfl.ch

Abstract

This study focuses on the removal of 22 selected micropollutants in an effluent from a municipal wastewater treatment plant (MWTP) at pilot scale. A reactor of 37 L with five low pressure mercury lamps emitting at 254 nm (UV₂₅₄) was used. The 22 micropollutants include 15 pharmaceuticals, 2 X-Ray contrast medias, 1 corrosion inhibitor and 4 biocides/pesticides. Five of these 22 compounds were used as indicative substances as proposed by the Swiss Federal Office for the Environment (FOEN) (carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole, benzotriazole and mecoprop).

Treatments included UV₂₅₄ light alone, UV₂₅₄+H₂O₂ and UV₂₅₄+H₂O₂+Fe³⁺. Wastewater coming from the MWTP already contained iron with an average total iron of 1.6 mg L⁻¹. Original pH was not modified and remained between 6 and 7. The parameters changed during the experiments to find the optimal conditions were: wastewater flow rate (2-14 m³ h⁻¹), H₂O₂ concentration (20-50 mg L⁻¹) and Fe (III) concentration (0-4 mg L⁻¹). Chemicals removal rates were greater than 80% for the majority of the flow rates tested.

Operating costs for the different conditions evaluated were also estimated and compared.

Keywords

Micropollutants; Emergent contaminants; Neutral photo-Fenton; UV; UV/H₂O₂; Pilot-scale; Domestic wastewater decontamination; Costs

1. Introduction

Concern about micropollutants has increased over the last years. Micropollutants refer to organic substances occurring in waters at nanograms or micrograms per liter. They include substances such as pharmaceuticals, compounds with biocidal properties, food additives, cosmetic ingredients or detergents. These undesirable compounds are being released into aquatic receptors and can affect all living organisms (Pal et al., 2010; Bolong et al., 2009). The most important continuous pathway of these substances into aquatic environments is municipal wastewater treatment plants (MWTP). Previous studies have shown the inefficiency of conventional MWTPs at removing micropollutants (Michael et al., 2013; Gabet-Giraud et al., 2010; Morasch et al., 2010). Thus, in the search for adequate protection of ecosystems and drinking water resources against micropollutants, additional treatment should be implemented. An example of this effort can be seen in Switzerland, where the Federal Office for the Environment (FOEN) in 2006 launched the "Micropoll strategy", with the aim of developing a strategy to tackle the micropollutants problem in municipal wastewaters (FOEN, 2012). New legislation, probably coming into effect in 2015 will regard measures to eliminate organic trace substances in MWTP. It will require elimination of at least 80%, of a selected list of micropollutants, after the treatment is applied to raw wastewater.

Advanced oxidation processes (AOPs) consist of a wide group of methods that include fast reaction rates and non-selective oxidation of compounds. The main reactive species is typically the hydroxyl radical (HO[•]), which degrades many refractory organic pollutants with high reaction rates. They also have the

potential to reduce the contaminants' toxicity (Vilhunen and Sillanpää 2010; Esplugas et al., 2007; Oller et al., 2011; Ribordy et al., 1997; Pulgarín and Kiwi 1996).

Previous work has shown the efficacy of one of these processes, the photo-Fenton at natural pH at laboratory scale, for removing several micropollutants in an effluent from a MWTP (De la Cruz et al., 2012). In that study, the degradation of 32 several emergent contaminants was tested, including pharmaceuticals, corrosion inhibitors and biocides/pesticides. Initial concentration of this group of compounds added up to 29.5 µg L⁻¹ in a wastewater matrix with 15.9 mg L⁻¹ of total organic carbon (TOC). Best results were achieved by treating the wastewater with UV₂₅₄, 50 mg L⁻¹ of H₂O₂ and the iron already present in water (1.48 mg L⁻¹). After 30 minutes of treatment, the global removal of micropollutants reached 97%.

The main goal of this study is to test the photo-Fenton process (Fe³⁺/ H₂O₂/UV-light) at natural pH for the removal of 22 selected micropollutants at pilot scale. Treatment was carried out with a reactor placed at the end of the treatment process of a MWTP (Vidy, Lausanne) and working in continuous mode. The study pursued to establish the optimal and most economical conditions for removing at least an 80% of micropollutants. Under this scope, different wastewater flow rates, hydrogen peroxide and iron concentrations were tested.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals

Photo-Fenton experiments were carried out using ferric chloride (commercial solution 40%, Tessenderlo Group), hydrogen peroxide H₂O₂ (35% by weight, technical grade, AppliChem) and sodium bisulphate (FlukaChemika) to stop (photo-)Fenton reactions. Appropriate amount of sodium bisulphate was added to neutralize the H₂O₂ remaining in each case.

The wastewater employed was taken downstream the moving bed bioreactor, at the Vidy MWTP (Lausanne, Switzerland) (May-June, 2012). No previous treatment was applied.

For the micropollutants analysis, solvents employed were methanol, hexane, acetonitrile, and ethylacetate, which were pure (Romil). Water was LC-MS quality (Millipore). Deuterated internal standards for all measured compounds were purchased at TRC Chemicals (Canada), Fluka and Ehrenstorfer. All other chemicals were from Biosolve or Sigma-Aldrich. Nitrogen and argon for iron analysis were purchased from Carbagas.

Hydrogen peroxide analyses were carried out with Titanium (IV) oxysulfate solution (TiOSO₄, Fluka).

2.2 Analytical procedures

Water samples, after the treatment, were kept in dark and frozen. Micropollutants analysis were always developed in less than a week. Analysis were also carried out to ensure there was no concentration change after storage. Variations observed on these concentrations were always no significant, and inferior than the analytical errors.

To determine the micropollutants concentration, the analysis was performed as Morash et al. (2010) describes. First, all the samples were acidified at pH 2.5 and filtered through glass fiber filters with a pore size of 0.7 µm. After the addition of the internal standards, samples were concentrated by solid-phase extraction (SPE). Analyses were performed by ultra-performance liquid-chromatography tandem mass spectrometry UPLC-MS/MS (Acquity UPLC® TQD system, Waters)

To calculate the percentages of removal, some considerations were made: If the substance was not detected after the treatment, its limit of detection (LD) was used as the final concentration value (LD=LOQ/3.33) to calculate the percentages of removal. Also, if the concentration of any substance was under the limit of quantification (LOQ) after treatment and its removal rate was less than 80%, this degradation was not used for the total count. Gemfibrozil was not considered for this reason.

Total carbon (TC), inorganic carbon (IC) and total organic carbon (TOC) were monitored by a Shimadzu TOC-V CPH/CPN. To quantify the amount of inorganic carbon, samples were acidified in a reaction chamber with H₃PO₄. This led to the formation of CO₂, which was then carried with synthetic air into a non-dispersive infrared (NDIR) detector. For TC measurement, samples were completely oxidized to CO₂ through combustion catalysed by platinum at 680 °C. After, these samples were also analysed at the NDIR analyser. Quantification of TOC was achieved by the difference between TC and IC. Calibration was made using potassium hydrogen phthalate standard solutions.

Hydrogen peroxide measurements were done following a spectrophotometric method using Titanium (IV) oxysulfate solution. Absorbance was read with a Perkin-Elmer UV-Vis lambda 20 spectrophotometer, using 1.5 mL of semi-micro disposable cuvettes at a wavelength of 410 nm. The yellow color produced in the reaction is due to the formation of perititanic acid.

Total iron was measured in the initial wastewater, using an inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-EOS), Shimadzu ICPE-9000. For the total iron analysis, 2 mL from the samples were mixed with 2 mL of nitric acid (50%) and 50 mL of Milli-Q water, and heated for 60 min before the ICP-EOS. For the analysis of dissolved iron, samples were filtered and mixed with the 2 mL of nitric acid.

The pH (pH/Ion S220, Seven Compact, Mettler Toledo) of the samples was measured before and after each treatment.

2.3 Experimental

The experimental device had a reactor (Wedeco) with a hydraulically optimized chamber that was and equipped with five efficient, high-performance, low pressure mercury lamps (254 nm) of 150 W each (Fig. 1). The reactor was cylindrical, with 37 L of inner volume. UV lamps were placed in quartz tubes distributed at the section of the cylinder, taking up all its length. The tight positioning of the lamps enabled the treatment of water with low UV transmittance. The reactor was equipped with a UV-radiometer ($W m^{-2}$) at the inner wall. Average incident light flux inside the reactor was $70 W m^{-2}$. Static mixers at the entrance of the reactor guaranteed turbulent flux inside of it.

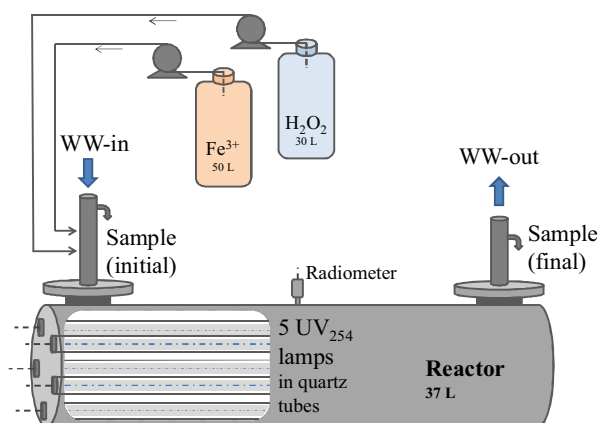


Fig. 1- Experimental device.

Two reservoir opaque tanks stored $FeCl_3$ (50 L) and H_2O_2 (30 L). Two pumps (maximum flow rate $2.8 L s^{-1}$) injected the $FeCl_3$ and H_2O_2 solutions inside the reactor. Wastewater from the biological treatment was pumped into the reactor (through WW-in) with a maximum flow rate of $3.9 L s^{-1}$ (Fig. 1). Hydrogen peroxide and iron were mixed in this phase.

First of all, wastewater flow rate was established at the pertinent value ($2, 4, 5, 6$ or $14 m^3 h^{-1}$). Once this flow rate was stable, iron and hydrogen peroxide were pumped, with the pertinent flow rates, and mixed with the effluent just before entering the reactor. H_2O_2 concentrations employed were 20, 30, 40 and $50 mg L^{-1}$ and $Fe(III)$ concentrations added were 0, 2 or $4 mg L^{-1}$. After 15-20 min of circulating inside the reactor (steady state) for each treatment, initial and final samples were manually collected from right before and after the reactor (Fig. 1). During each treatment, light transmittance was measured. From initial and final samples, different parameter were analysed; each contaminant concentration, pH, TOC, IC, TC, H_2O_2 and iron concentration.

Wastewater left the reactor after the treatment through the opposite side (through WW-out), leading to the Lake Geneva.

Experiments were carried out during the early hours of the day (7 a.m. to 11 a.m.) to always have similar water quality and comparable suspended-solids content. Samples were collected in polyethylene (PE) bottles and stored in a freezer until the analysis.

3. Results

Different experiments were carried out at the pilot plant set-up after the secondary biomass decantation step of the MWTP, based on activated sludge (Vidy-Lausanne, Switzerland). The treatment conditions were: UV_{254} , $UV_{254}+H_2O_2$ and $UV_{254}+ H_2O_2+Fe^{3+}$. It is important to note that the wastewater from the MWTP already contained an average total iron of $1.6 mg L^{-1}$. Influent wastewaters had an initial TOC in the range of $5-7.5 mg L^{-1}$ and an initial TC of $25-35 mg L^{-1}$. The pH remained between 6 and 7, both before and after the treatment.

In this set of experiments, different parameters were changed to find the most suitable and economical conditions to achieve an average contaminant degradation rate of 80%. The FOEN (Switzerland)

established this percentage to guarantee the quality of the effluent. This elimination percentage of 80% must be achieved after the treatment is applied to raw wastewater (FOEN, 2009). They also proposed five micropollutants as indicative substances: Carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole, benzotriazole and mecoprop. This work assessed the removal of 22 different compounds, including these five substances and other pharmaceuticals, corrosion inhibitors and biocides/pesticides. Micropollutant selection was based on previous studies (Morasch et al., 2010; Perazzolo et al., 2010).

The parameters that were changed during experiments to find the optimal conditions included: wastewater flow rate (2, 4, 5, 6, 14 m³ h⁻¹), H₂O₂ concentration (20, 30, 40, 50 mg L⁻¹) and Fe (III) concentration (0, 2, 4 mg L⁻¹). Other parameters, including TC, IC, TOC, pH and light intensity, were also measured to strengthen our understanding of the process.

Table 1 summarizes the micropollutant concentrations after the treatment at the MWTP for the different wastewater samples, previous degradation at the MWTP and degradation by different advanced treatment variations (UV₂₅₄, UV₂₅₄+H₂O₂, and UV₂₅₄+ H₂O₂+Fe³⁺).

Table 1 - Summary of micropollutants concentrations (MPs) at different initial wastewaters, limits of quantification (LOQ), percentage of degradation at the MWTP and percentage of degradation for different advanced treatments.

(^a) mg L⁻¹ Fe²⁺, (^b) mg L⁻¹ H₂O₂, (-) Compound not detected after treatment, degradation under 80%, (*) 5 indicative substances, (x) not measured.

Family/Fonction	Substances	LOQ (ng/L)	Initial WW (ng/L) 03/05/12	Initial WW (ng/L) 11/05/12	Initial WW (ng/L) 25/06/12	UV+ H ₂ O ₂ (20 ^b) %	UV+ H ₂ O ₂ (30 ^b) %	UV+ H ₂ O ₂ + Fe (2 ^a /20 ^b) %	UV+ H ₂ O ₂ + Fe (2 ^a /30 ^b) %	UV+ H ₂ O ₂ + Fe (4 ^a /30 ^b) %	
Flow rate (m ³ /h)						2	2	2	2	2	
Initial WW			W ₁	W ₂	W ₃	W ₁	W ₁	W ₁	W ₁	W ₁	
Pharmaceuticals	Lipid regulators	Bezafibrate	1	107	145	83	94	100	92	96	94
		Gemfibrozil	30	9	9	9	-	-	-	-	-
	Antidiabetic drug	Metformin	15	1928	1143	2138	56	47	48	63	59
	Antiepileptic drugs	Carbamazepine ^c	9	476	237	285	92	97	92	94	93
		Gabapentin	7	1747	1591	1187	73	83	69	77	69
	Analgesics	Diclofenac ^c	3	1035	1247	494	99	100	100	100	100
		Ketoprofen	4	37	52	32	97	97	97	97	97
		Naproxen	12	487	314	314	96	99	96	97	96
	Beta Blockers	Primidone	5	58	84	52	72	82	76	77	73
		Atenolol	7	356	414	190	84	91	80	87	86
	Antibiotics	Metoprolol	5	175	281	308	89	93	84	90	88
		Ciprofloxacin	2	81	91	45	92	35	93	61	98
		Clarithromycin	3	229	170	163	73	80	68	76	75
	Sulfamethoxazole ^c	5	487	368	209	81	89	79	82	74	
	Trimethoprim	2	33	36	23	86	80	87	88	90	
X-Ray contrast media	Iohexol	400	2117	6329	4493	94	94	92	94	89	
	Iomeprol	200	457	10381	6579	87	87	71	87	74	
Corrosion inhibitors	Benzotriazole ^c	19	7301	7545	5363	94	98	93	95	88	
Pesticides	Herbicides	Atrazin	3	43	23	10	83	88	90	82	87
		Isoproturon	1	3	6	4	32	29	30	32	43
		Mecoprop ^c	5	102	376	618	93	99	93	93	95
	Algicides	Terbutryn	1	17	27	26	82	82	83	83	86
ΣMPs /Average			17286	30869	22624	83	83	82	83	84	
ΣMPs ^c / Average ^c			9400	9773	6970	92	96	91	93	90	
pH			6.71	6.62	6.43	6.72	6.69	6.62	6.66	6.59	
TOC (mg/L)			6.81	7.27	5.16	5.31	6.81	5.88	6.01	4.58	
IC (mg/L)			28.71	25.51	20.63	25.39	25.34	26.11	25.20	24.49	
TC (mg/L)			35.52	32.78	25.79	30.70	32.15	31.99	31.21	29.07	
Q (m ³ /h)						2.23	2.20	2.34	2.20	2.30	
H ₂ O ₂ initial (mg/L)						17.2	31.4	16.2	31.4	30.4	
H ₂ O ₂ final (mg/L)						12.0	18.3	11.4	18.6	17.5	
Fe total (mg/L)			1.64	x	x	x	x	x	2.77	4.32	
Fe dissolved (mg/L)			x	x	x	x	x	x	0.20	0	
Fe added (mg/L)			0	x	x	x	x	1.36	1.42	3.00	
I (W/m ²)				17.8		38.5	39.0	33.0	26.5	18.0	

	UV	UV+ H ₂ O ₂	UV+ H ₂ O ₂	UV+ H ₂ O ₂	UV+ H ₂ O ₂ +Fe	UV+ H ₂ O ₂ +Fe	UV+ H ₂ O ₂ + Fe	UV+ H ₂ O ₂	UV+ H ₂ O ₂	UV+ H ₂ O ₂
	%	(20 ^b) %	(30 ^b) %	(30 ^b) %	(2 ^a /20 ^b) %	(2 ^a /30 ^b) %	(4 ^a /30 ^b) %	(30 ^b) %	(40 ^b) %	(50 ^b) %
Flow rate (m ³ /h)	4	4	4	4	4	4	4	5	6	14
Initial WW	W ₂	W ₁	W ₁	W ₂	W ₁	W ₁	W ₁	W ₂	W ₃	W ₃
Bezafibrate	0	78	89	91	77	70	67	84	96	95
Gemfibrozil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metformin	27	53	48	76	55	45	42	49	48	57
Carbamazepine ^c	48	82	84	96	77	66	69	93	99	99
Gabapentin	0	51	56	79	44	43	41	72	93	92
Diclofenac ^c	96	99	99	99	99	96	93	98	100	100
Ketoprofen	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97
Naproxen	70	89	94	99	90	86	88	96	99	99
Primidone	3	50	45	76	38	34	40	71	97	97
Atenolol	0	64	77	88	60	56	49	79	99	99
Metoprolol	0	80	82	84	77	69	68	72	97	97
Ciprofloxacin	56	83	85	90	90	63	84	89	88	88
Clarithromycin	10	56	58	81	45	46	43	74	85	75
Sulfamethoxazole ^c	3	41	38	77	3	21	5	65	99	98
Trimethoprim	0	83	85	80	82	74	64	72	98	97
Iohexol	16	87	94	66	83	77	72	48	94	94
Iomeprol	0	71	87	0	67	87	62	0	0	0
Benzotriazole ^c	18	77	80	95	63	72	62	93	99	98
Atrazin	58	79	57	89	76	37	73	85	98	98
Isoproturon	0	34	34	0	39	29	32	0	89	100
Mecoprop ^c	0	81	90	58	81	69	71	34	74	78
Terbutryn	39	73	81	77	80	57	68	68	100	100
ΣMPs / Average	26	72	74	76	68	62	61	69	88	88
ΣMPs ^c / Average ^c	33	76	78	85	65	65	60	77	94	95
pH	6.67	6.61	6.64	6.71	6.61	6.60	6.59	6.63	6.34	6.42
TOC (mg/L)	6.57	5.61	5.28	7.13	5.74	6.41	4.12	5.99	5.65	4.54
IC (mg/L)	25.23	25.01	24.55	24.94	24.05	24.10	22.74	26.44	25.34	23.15
TC (mg/L)	31.80	30.62	29.83	32.06	29.80	60.51	26.86	32.43	19.69	18.60
Q (m ³ /h)	4.10	4.07	4.07	4.10	4.07	4.07	4.07	5.11	5.94	12.96
H ₂ O ₂ initial (mg/L)		17.2	34.4	34.1	17.2	34.4	34.4	32.3	38.9	
H ₂ O ₂ final (mg/L)		9.5	12.1	36.5	9.2	11.7	11.5	35.5	38.5	47.7
Fe total (mg/L)	x	x	x	x	x	2.92	4.06	x	x	x
Fe dissolved (mg/L)	x	x	x	x	x	0	0	x	x	x
Fe added (mg/L)	x	x	x	x	1.70	1.70	3.12	x	x	x
I (W/m ²)	66.8	46.0	46.0	65.2	30.0	27.0	17.6	61.1	59.0	53.0

4. Discussion

4.1 Degradation of micropollutants at the MWTP without advanced treatment

To confirm the need of an additional advanced treatment for the removal of the micropollutants, their degradation at the Vidy MWTP, based on traditional activated sludge process, was assessed. Degradation experiments were performed on May 11, 2012. The percentage of removal was calculated between raw wastewater and the moving bed bioreactor. Global average degradation was 49% and 24% for the indicative substances (data not shown). Specifically, the degradation percentage for each substance was: Carbamazepine 0%, diclofenac 34%, sulfamethoxazole 86%, benzotriazole 0% and mecoprop 0%. This low removal rate shows that additional advanced treatment was needed.

These values will be considered qualitatively, rather than as representative, since only one analysis was made. However, they are quite similar to those obtained by Margot et al. (2011) in a previous study on the Vidy MWTP. These authors did a static representative study. They found an average elimination rate of 0% for carbamazepine, 5% for diclofenac, 34% for sulfamethoxazol, 9% for benzotriazole and 18% for mecoprop. But the minimum values found were: Carbamazepine 0%, diclofenac 0%, sulfamethoxazole 4%, benzotriazole 0% and mecoprop 0%.

The FOEN guideline (2009) established that an 80% elimination rate must be achieved after the treatment is applied to raw wastewater. Thus, micropollutants removal during the traditional activated sludge treatment should also be considered to establish the final total elimination. However, as eliminations accomplished at the MWTP were very low, in this work, we present results only considering degradation by the studied advanced processes.

4.2 Rates of elimination after UV₂₅₄ treatment alone

UV light at 254 nm was used to test micropollutants degradation (Fig. 2). With a wastewater flow rate of 4 m³ h⁻¹, an overall degradation of 26% was achieved for all studied contaminants. The average degradation accomplished was 33% for the five indicative substances (Table 1). This can be attributed to mechanisms of direct or indirect photolysis. Direct photolysis can take place when light directly attacks target compounds. This process occurs through electronic excitation of the organic substrate, which leads to electron transference from the excited state of the substrate to ground-state molecular oxygen or homolysis to form organic radicals that react with oxygen (Legrini et al., 1993).

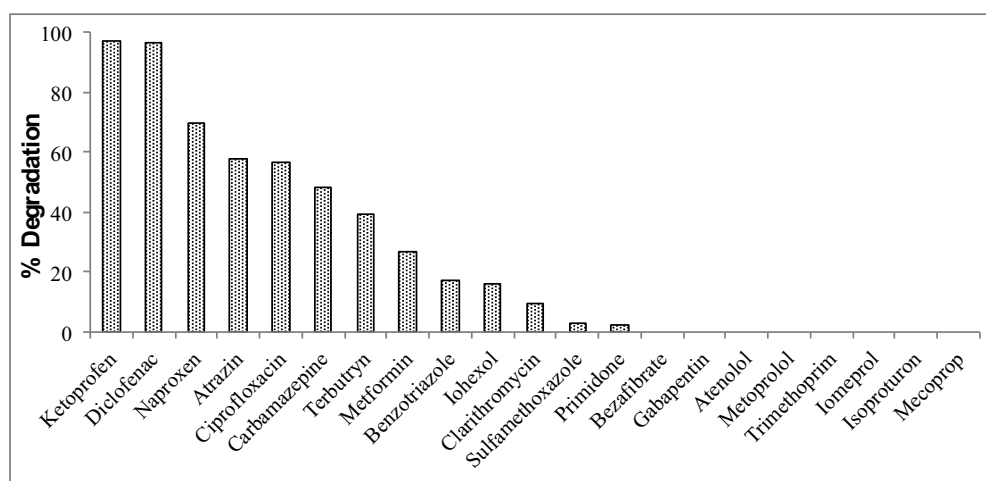


Fig. 2- Micropollutants degradation in a MWTP effluent by UV light at 254 nm (flow rate: 4 m³ h⁻¹, τ: 33 s).

There are also other mechanisms to consider, related to the indirect photolysis of the contaminants. There is a variety of indirect photolysis photochemical reactions involving photosensitizers, which can be found in dissolved organic matter (DOM) present in water. Those reactions can lead to the formation of reactive species that initiate micropollutants degradation (Canonica, 2007). A photosensitizer can be excited by light absorption to its first single state (¹DOM*). Single excited states have usually short lifespans, so do not interact significantly with organic contaminants. However, they partially transform to their excited triplet states (³DOM*), which have a longer lifespan. The deactivation of the triplet state can occur by different pathways. They can simply fall to their ground state, transfer energy to dioxygen and form singlet molecular oxygen (¹O₂), or interact with substrates such as the target contaminants. This leads to their oxidation. The singlet oxygen is a photo-oxidant that can also be involved in contaminant degradation (Haag and Holgne, 1986; Canonica and Tratnyek, 2003).

Only two of the 22 micropollutants achieved more than 80% degradation. These were diclofenac (96%) and ketoprofen (97%) (Fig. 2). Other studies found that these compounds are easy to remove by direct photolysis using UV at 254 nm (De la Cruz et al., 2012; Giri et al., 2011; Kim and Tanaka, 2009; Kim et al., 2009; Sanches et al., 2010). Degradation rates accomplished for the other indicative compounds were 48% for carbamazepine, 18% for benzotriazole, 3% for sulfamethoxazole, and 0% for mecoprop. Previous studies have found low degradation rates by direct photolysis for carbamazepine (Giri et al., 2011; Vogna et al., 2004; Pereira et al., 2007). Low elimination rates were found for benzotriazole, sulfamethoxazole and mecoprop. Other works showed slightly higher degradation rates with UV at 254 nm (De la Cruz et al., 2012; Baeza and Knappe, 2011; González et al., 2009; Canonica et al., 2008; Ngouyap-Mouamfon et al., 2010). However, the experimental parameters are not always the same. In our case, the residence time (τ) in the reactor was very low; with a flow rate of 4 m³ h⁻¹, the irradiation time was only 33 seconds.

Mineralization accomplished with the UV treatment did not result remarkable, with a value of 9,6%. This slight variation was in concordance with previous similar studies reported (Kim et al., 2009).

4.3 Rates of elimination after photo-Fenton (UV₂₅₄/H₂O₂/Fe)

A series of experiments were carried out with the advanced oxidation process of photo-Fenton (UV₂₅₄/H₂O₂/Fe) at natural pH for the micropollutants removal. Three different parameters were examined to find optimal conditions and achieve the goal of degradation over 80% for the five indicative substances. These parameters were the wastewater flow rate (2-14 m³ h⁻¹), H₂O₂ concentration (20-50 mg L⁻¹) and the addition of Fe (III) (0-4 mg L⁻¹). As said before, wastewaters coming from the MWTP contained in average 1.6 mg L⁻¹ of total iron.

4.3.1 Influence of iron addition

Experiments were carried out with or without adding iron (0, 2 or 4 mg L⁻¹). The experiments with added iron did not demonstrate significant improvement compared to the ones without modification of the initial iron concentration (Fig. 3).

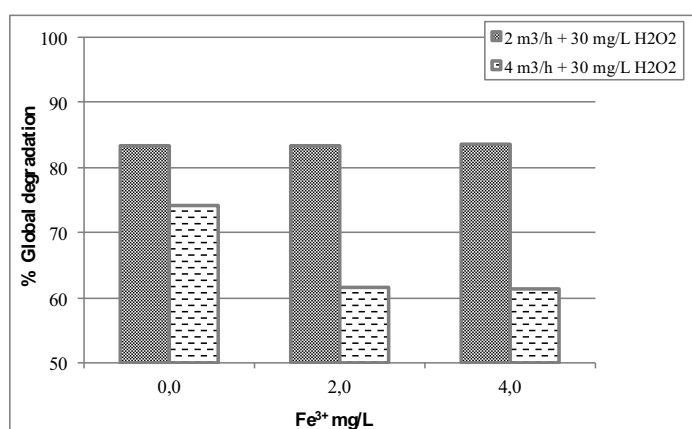


Fig. 3- Percentage of global micropollutants removal by photo-Fenton (natural pH), with different iron additions (0, 2, 4 mg L⁻¹).

For example, working at 2 m³ h⁻¹ and 30 mg L⁻¹ of H₂O₂, global average degradation rates for 0, 2 and 4 mg L⁻¹ of added Fe³⁺, respectively were 83, 83 and 84% (Fig. 3 and Table 1). At 4 m³ h⁻¹ and 30 mg L⁻¹ of H₂O₂, global degradation rates for 0, 2 and 4 mg L⁻¹ of added Fe³⁺ respectively were 74, 62 and 61% (Fig. 3 and Table 1). Working with lower concentrations of H₂O₂ (20 mg L⁻¹), similar behavior was seen, achieving lower degradation rates when iron was added (Table 1). This can be explained in accordance to the importance of light in the system. When iron was added there was a decrease in light transmitted through the reactor. Table 1 shows the light intensity (W m⁻²) reaching the inner wall of the reactor in each case.

Light is not only involved in the photo-Fenton process. As previously mentioned, direct and indirect photolysis could also be taking place. Light is involved in the UV/H₂O₂ degradation process. The UV/H₂O₂ process implies the cleavage of H₂O₂ molecules by UV-light into the powerful non-selective oxidants hydroxyl radicals (Eq. 1) (Legrini et al., 1993).



The exact contribution of this mechanism (UV₂₅₄/H₂O₂) could not be quantified, as the wastewater already contained iron in all cases (~1.6 mg L⁻¹).

The homogeneous photo-Fenton process is based on the generation of hydroxyl radicals through the reaction of iron (II) and H₂O₂ (Eq. 2). When the treatment is photo-assisted with UV or UV-visible light, Fe (III) complexes undergo ligand-to-metal charge transfer (LMCT) excitation, dissociating to produce Fe (II) and an oxidized ligand (Eq. 3). This oxidation of the ligand can also contribute to contaminant degradation. This way, the cycle of the iron catalyst (II-III) can be maintained.





However, Fe (III)-catalyzed Fenton reactions usually reach a maximum efficiency at a pH slightly below 3. This occurs because the Fe (III) catalyst begins to precipitate above pH 3 in the form of relatively inactive hydrous oxyhydroxides ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ [s]) (Pignatello et al., 2006). In this study, pH was always kept natural and in the range of 6-7. Thus, Fe (III) underwent precipitation. In some cases, organic chelating ligands such as polycarboxylates (Chaudhuri and Wei, 2009; Georgi et al., 2007), citrate or gluconic acid (Lewis et al., 2009), can complex with Fe (III), keeping it soluble and reacting with light. Our study found that both initial and added iron remained undissolved throughout the process (Table 1).

There was a single case in which dissolved iron was measured in very low quantity (0.20 mg L^{-1}) ($UV/30 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2/2 \text{ mg L}^{-1} Fe$). Global micropollutant degradation achieved for this treatment was 83%. Employing the same conditions, but increasing iron addition to 4 mg L^{-1} of Fe (III), no dissolved iron was observed. In this case, degradation reached almost the same value, 84%. Thus, the presence of dissolved iron at this low concentration did not lead to a higher degradation rate.

Another mechanism may be also contributing to the whole process. This is the heterogeneous photo-Fenton, where iron oxides catalyze the oxidation of organic compounds (Belaidi et al., 2012; Garrido-Ramírez et al., 2010; Chi et al., 2013). However, the beneficial influence of this process could be counterbalanced by the detrimental effect of decreased light transmittance. Thus, as the iron addition was increased, decreased light transmittance was observed. For instance, at $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, and 30 mg L^{-1} of H_2O_2 , adding of 4 mg L^{-1} of iron entailed a 62% decrease in light transmittance (Table 1).

4.3.2 Influence of wastewater flow rates and H_2O_2 concentrations.

As discussed above, added iron (Fe III) to the treatment involving UV_{254} and H_2O_2 did not improve micropollutant degradation. Thus, treatment adding just H_2O_2 alone at different concentration levels and wastewater flow rates was evaluated. Working at a flow rate of $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (τ : 67 s) plus the addition of 20 or 30 mg L^{-1} of H_2O_2 , the global average degradation achieved was 83%. Sixteen of the 21 substances accomplished removal rates greater than 80%. For the five indicative substances, average degradations were 92 and 96%, respectively (Table 1). Increasing the flow rate to $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (τ : 33 s) with 20 or 30 mg L^{-1} of H_2O_2 , global average degradations were 72 and 74%. Degradation rates varied from 34 to 99% (W_1 at Table 1). For the five indicatives substances, those percentages were 76 and 78%. Higher flow rates were also tested. For $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ and 30 mg L^{-1} of H_2O_2 global micropollutants degradation was 69% and 77% for the five indicative substances. When working with higher flow rates (6 and $14 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), H_2O_2 concentrations also increased (40 and 50 mg L^{-1}), as residence time in the reactor was very low, at 22 and 10 seconds. Global degradation rates reached 88% in both cases. For the indicatives substances, average degradation was 94 and 95%, which was higher than the recommended 80%.

Some previous publications have reported remediation of micropollutants present in MWTP effluents at pilot scale by different AOPs. Kim et al., (2009) studied the degradation of 41 pharmaceuticals by UV/H_2O_2 in a plant with a treating capacity of $10 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$. With a H_2O_2 concentration of 7.9 mg L^{-1} , 3 lamps of 65 W each, emitting UV light at 254 nm and 5 min of treatment, almost all the compounds achieved 90% of degradation. In our study, we found that treating the effluent for over 1 min, with UV and 20 mg L^{-1} of H_2O_2 , the average degradation accomplished was 83%. Our degradation was just a little below; nevertheless, our residence time was also 5 times lower. In our case the low treatment time could be compensated by the use of a H_2O_2 concentration more than double, and greater radiation with the use of 5 lamps of 150 W each. Chi et al., (2013) studied the degradation of 6 CEs with heterogeneous photo-Fenton at pH close to neutral. Using 200 mg L^{-1} of H_2O_2 and 3 hours of residence time, they found degradations > 90% for the EDCs and > 40% for the PPCPs studied. Prieto-Rodríguez et al., (2013) studied the degradation of 66 CEs with three different techniques; solar photo-Fenton (pH: 2.8), ozone and solar TiO_2 photocatalysis. Employing photo-Fenton, they achieved 90% of elimination after 6.8 min with 5 mg L^{-1} of Fe^{2+} and 60 mg L^{-1} of H_2O_2 . The second more efficient treatment was that employing ozone, with an O_3 dose of 0.69 g h^{-1} they accomplished 90% after 20 min. Solar photocatalysis needed more than 7 hours of treatment, with 20 mg L^{-1} of TiO_2 , to achieve an average degradation greater than 85%.

Table 2 summarizes which options, among the conditions tested in this study, could be used to treat the wastewater with UV_{254} and H_2O_2 , while achieving removal rates greater than 80% for the indicative substances.

Table 2- Degradation of 5 indicative substances for different flow rates and H₂O₂ concentrations. ✓ > 80%, x < 80%

Flow rate (m ³ h ⁻¹)	2	4	5	6	14
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)					
20	✓	x			
30	✓	✓ / x	x		
40				✓	
50					✓

Mineralization accomplished for the experiments without iron addition, ranged from 0 to 22%. For those with iron addition, remained in between 6 to 40%. Slight higher mineralization in general was observed when iron was present. This was probably due to the possible generation of more hydroxyl radicals to attack the organic matter by the photo-Fenton mechanism. However, it is important to remark that mineralization of the wastewater effluent was not an objective of this study. Thus, organic carbon in MWTP effluents is usually formed by natural organic matter, or compounds originated from biological oxidation, which are not considered hazardous.

Even though good degradations were achieved for the CEs, as mineralization was not complete, it would be interesting to carry on additional toxicity studies. In some cases, toxicity does not show important changes after advanced treatments, or the contaminants' intermediates result more toxic than the parent compounds (Vogna et al., 2004; Calza et al., 2006; Dantas et al., 2007; Oller et al., 2011; Prieto-Rodríguez et al., 2013).

4.4. Operating costs for the UV/H₂O₂ treatment at different conditions.

Keeping in mind that these processes could be utilized efficiently if there is a rational cost-effect ratio, this section briefly presents an economic study for the case of full-scale application of the methods achieving degradation rates greater than 80%.

In this section, operating costs for the UV/H₂O₂ treatment are discussed. This considers only variable costs, in order to choose the optimum wastewater treatment conditions. The analyzed settings were the ones that achieved degradation rates greater than 80% at the UV/H₂O₂ system for the five indicative substances (Table 2). Costs are presented in Swiss Franks (CHF) per cubic meter of treated wastewater (Table 3). Variable costs include electricity, reagents consumption and possible replacement of installation parts. Electricity consumption covers H₂O₂ pumping, wastewater pumping from the secondary settling tank and lamp operation. Replacement includes short-life parts and one UV lamp per month.

Table 3- Operating costs per cubic meter of wastewater treated. UV+H₂O₂ treatment at different conditions of wastewater flow rate and H₂O₂ dose.

WW flow rate	Residence time	H ₂ O ₂ dose	H ₂ O ₂	Lamps electricity	Pumps electricity	Repla-cement	Total cost
m ³ /h	s	mg/L	CFH/m ³	CHF/m ³	CHF/m ³	CHF/m ³	CHF/m ³
2	67	20	0.0469	0.0825	0.0028	0.0694	0.202
2	67	30	0.0703	0.0825	0.0028	0.0694	0.225
4	33	30	0.0703	0.0413	0.0028	0.0347	0.149
6	22	40	0.0937	0.0275	0.0028	0.0231	0.147
14	10	50	0.1171	0.0118	0.0028	0.0099	0.142

The evaluation of operating costs was based on reagents and electricity prices the Vidy MWTP paid in 2010. Electricity cost was 0.20 CHF kWh⁻¹ and hydrogen peroxide (35%) price was 0.82 CHF L⁻¹. Pumps total power consumption was 0.014 kWh m⁻³. Replacements at the installation were estimated at 100 CHF per month. The total volume of the reactor was 37 L with a total lamp power of 0.750 kW and an additional 10% for the peripheral electric devices (0.825 kW).

Table 3 shows total variable operating costs per cubic meter of treated wastewater. The most economical conditions were obtained for the treatment of $14 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (τ : 10 s) of wastewater with a H_2O_2 dose of 50 mg L^{-1} . Working with those settings, the degradation rate for the five indicative substances achieved was 95% (Table 1). The second most economical condition was attained for $6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (τ : 22 s) of wastewater with 40 mg L^{-1} of H_2O_2 . In this case, degradation was higher with 94% removal (Table 1).

Furthermore, calculations to apply the most economical UV/ H_2O_2 treatment at full scale were made (τ : 10 s and 50 mg L^{-1} of H_2O_2). This MWTP treats $110,000 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$, so a reactor of 12.7 m^3 and 230 kg h^{-1} of H_2O_2 would be needed. For the second most economical condition (τ : 22 s and 40 mg L^{-1} of H_2O_2), a reactor with double volume would be needed, 28.0 m^3 , and some less quantity of H_2O_2 with a flow rate of 183 kg h^{-1} .

5. Conclusions

This study supports the potential use of UV (254 nm) + H_2O_2 + Fe (natural pH) at pilot scale in a continuous water flow, for micropollutant degradation in an effluent from a MWTP. We could achieve degradation greater than 80% with very low reaction times only adding UV light and H_2O_2 . Thus, with the lowest residence time of 10 seconds, global degradation of the 22 selected micropollutants reached 88%.

Different operational conditions were tested with the aim of guaranteeing the water quality proposed for Switzerland by the FOEN in 2009. This entails the accomplishment of 80% elimination of five indicative substances after the treatment is applied to raw wastewater. These substances are carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole, benzotriazole and mecoprop. In this study we could achieve this degradation threshold with residence times from 67 to 10 seconds. We found that the maximum required H_2O_2 dose never exceeded 50 mg L^{-1} .

An economic study was also carried out to evaluate operating costs of the UV/ H_2O_2 treatment and compare different experimental conditions. The most economical setting was $14 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (τ : 10 s) of wastewater, with a H_2O_2 dose of 50 mg L^{-1} .

We observed that adding of iron to the reactor did not improve the process. On the contrary, degradation rates were equal to, or lower than, experiments using only iron already present in water (1.6 mg L^{-1}). When Fe (III) was added, almost no dissolved fraction could be measured, so homogeneous photo-Fenton was probably not occurring. Moreover, its presence significantly affected the light transmission through the reactor.

Treatment using just UV at 254 nm also contributed to overall degradation, which was close to 26%. This contribution was related to direct or indirect photolysis of the compounds.

Acknowledgements

The authors wish to thank the manager and technicians from the MWTP of Vidy, Lausanne, the Swiss-Hungarian Cooperation Program "Sustainable Fine Chemical, Pharmaceutical Industry: Screening and Utilization of Liquid Wastes-Innovative Approaches for the Abatement of Industrial/Toxic Waste in Aqueous Effluents", the University of Barcelona, and the Spanish Ministry of Science and Innovation (FPI research fellowship, ref. BES-2009-022963).

References

- Baeza, C. and Knappe, D. R. U., 2011. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/ H_2O_2 advanced oxidation processes. *Water Res.* 45 (15), 4531-4543.
- Belaidi, S., Sehili, T., Mammeri, L., Djebbar, K., 2012. Photodegradation kinetics of 2,6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A.* 237, 31-37.
- Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 238 (1-3), 229-246.
- Calza, P., Sakkas, V. A., Medana, C., Baiocchi, C., Dimou, A., Pelizzetti, E., Albanis, T., 2006. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO_2 suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (3-4), 197-205.
- Canonica, S., Meunier, L., von Gunten, U., 2008. Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res.* 42 (1-2), 121-128.
- Canonica, S., 2007. Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states. *Chimia* 61 (10), 641-644.
- Canonica, S. and Tratnyek, P. G., 2003. Quantitative structure-activity relationships for oxidation reactions of organic chemicals in water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (8), 1743-1754.
- Chaudhuri, M. and Wei, T. Y., 2009. Decolourisation of reactive dyes by modified photo-fenton process under irradiation with sunlight. *Nature Environment and Pollution Technology* 8 (2), 359-363.
- Chi, G. T., Churchley, J., Huddersman, K. D., 2013. Pilot-scale removal of trace steroid hormones and pharmaceuticals and personal care products from municipal wastewater using a heterogeneous fenton's catalytic process. *International Journal of Chemical Engineering*. doi:10.1155/2013/760915

- Dantas, R. F., Canterino, M., Marotta, R., Sans, C., Esplugas, S., Andreozzi, R., 2007. Bezafibrate removal by means of ozonation: Primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment. *Water Res.* 41 (12), 2525-2532.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F., Pulgarín, C., 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Res.* 46 (6), 1947-1957.
- Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T., Dezotti, M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.* 149 (3), 631-642.
- Federal Office for the Environment (FOEN), 2012. Micropollutants in municipal wastewater. Processes for advanced removal in wastewater treatment plants. Micropollutants in municipal wastewater 2012 (www.bafu.admin.ch/uw-1214-d, January 31st, 2013).
- Federal Office for the Environment (FOEN), 2009. Déversement de substances organiques en traces dans les eaux. Rapport explicatif relatif à la modification de l'ordonnance sur la protection des eaux (OEaux) (<http://www.news.admin.ch/NSBSubscriber/message/attachments/17613.pdf>, January 31st, 2013).
- Gabet-Giraud, V., Miège, C., Choubert, J. M., Ruel, S. M., Coquery, M., 2010. Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 408 (19), 4257-4269.
- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., Mora, M. L., 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review. *Appl. Clay. Sci.* 47 (3-4), 182-192.
- Georgi, A., Schierz, A., Trommler, U., Horwitz, C. P., Collins, T. J., Kopinke, F., 2007. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (1-2), 26-36.
- Giri, R. R., Ozaki, H., Takayanagi, Y., Taniguchi, S., Takanami, R., 2011. Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pharmaceutical compounds in mixed solution. *International Journal of Environmental Science and Technology* 8 (1), 19-30.
- González, O., Sans, C., Esplugas, S., Malato, S., 2009. Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole. *Photochemical and Photobiological Sciences* 8 (7), 1032-1039.
- Haag, W. R. and Holgne, J., 1986. Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters. *Environmental Science and Technology* 20 (4), 341-348.
- Kim, I. and Tanaka, H., 2009. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environ. Int.* 35 (5), 793-802.
- Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H., 2009. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *J. Hazard. Mater.* 166 (2-3), 1134-1140.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93 (2), 671-698.
- Lewis, S., Lynch, A., Bachas, L., Hampson, S., Ormsbee, L., Bhattacharyya, D., 2009. Chelate-modified fenton reaction for the degradation of trichloroethylene in aqueous and two-phase systems. *Environ. Eng. Sci.* 26 (4), 849-859.
- Margot, J., Magnét, A., Thonney, D., Chèvre, N., de Alencastro, F., Rossi, L., 2011. Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). Ville de Lausanne, Switzerland, 128p. (<http://www.lausanne.ch/micropolluants>, March 19th, 2013)
- Michael, I., Rizzo, L., Mc Ardell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Fatta-Kassinos, D., 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research* 47 (3), 957-995.
- Morasch, B., Bonvin, F., Reiser, H., Grandjean, D., De Alencastro, L. F., Perazzolo, C., Chèvre, N., Kohn, T., 2010. Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29 (8), 1658-1668.
- Ngouyap Mouamfon, M. V., Li, W., Lu, S., Qiu, Z., Chen, N., Lin, K., 2010. Photodegradation of sulphamethoxazole under UV-light irradiation at 254 nm. *Environ. Technol.* 31 (5), 489-494.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Sci. Total Environ.* 409 (20), 4141-4166.
- Pal, A., Gin, K. Y. H., Lin, A. Y., Reinhard, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total Environ.* 408 (24), 6062-6069.
- Perazzolo, C., Morasch, B., Kohn, T., Smagnet, A., Thonney, D., Chèvre, N., 2010. Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part I: Priority list for environmental risk assessment of pharmaceuticals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29 (8), 1649-1657.
- Pereira, V. J., Linden, K. G., Weinberg, H. S., 2007. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Res.* 41 (19), 4413-4423.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (1), 1-84.
- Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Klamerth, N., Agüera, A., Rodríguez, E. M., Malato, S., 2013. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47 (4), 1521-1528.
- Pulgarín, C. and Kiwi, J., 1996. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia* 50 (3), 50-55.
- Ribordy, P., Pulgarin, C., Kiwi, J., Péringer, P., 1997. Electrochemical versus photochemical pretreatment of industrial wastewaters. *Water Science and Technology* 35 (4), 293-302.
- Sanches, S., BarretoCrespo, M. T., Pereira, V. J., 2010. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Res.* 44 (6), 1809-1818.

- Vilhunen, S. and Sillanpää, M., 2010. Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: A mini-review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 9 (4), 323-330.
- Vogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A., D'Ischia, M., 2004. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere* 54 (4), 497-505.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Catalysis Today

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

o-Nitrobenzaldehyde actinometry in the presence of suspended TiO₂ for photocatalytic reactors

Natalia De la Cruz, Violette Romero, Renato F. Dantas, Pilar Marco, Bernardi Bayarri, Jaime Giménez*, Santiago Esplugas

Department of Chemical Engineering, University of Barcelona, C/Martí i Franqués 1, 08028 Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 June 2012

Received in revised form 30 July 2012

Accepted 11 August 2012

Available online 23 September 2012

Keywords:

o-Nitrobenzaldehyde actinometry

TiO₂

Photocatalytic reactor

Photocatalysis

ABSTRACT

In this study the *o*-nitrobenzaldehyde (*o*-NB) actinometry is used to measure the photon flow entering a photocatalytic reactor. Two different proposed methods in bibliography are adapted and compared: by following pH or *o*-NB concentration. In addition, it was studied the influence of suspended TiO₂ particles, inside the photoreactor, on the *o*-NB actinometry. Particularly, the appearance of photocatalytic products was followed during actinometries with suspended TiO₂. It seems that these photocatalytic products do not come from the *o*-NB photocatalysis, but from the photocatalytic reaction of its photo-product (*o*-nitrosobenzoic acid), catalyzed by TiO₂. Therefore, this actinometry, following the *o*-NB concentration, can be used in the presence of suspended TiO₂ to determine the apparent photon flow entering a photoreactor or apply it to suitable models.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Water pollution has received an increasing attention worldwide, because water is essential for the economic development of societies, human health and survival. Thus, wastewater treatments are an effective strategy for water conservation.

A large part of wastewater can be effectively treated by traditional methods such as biological processes or adsorption with activated carbon. Nevertheless, there are cases where these kinds of treatments are not enough to reach certain law requirements, or where persistent, toxic and/or non biodegradable organic pollutants appear in effluents from wastewater treatment plants. Therefore, complementary processes such as Advanced Oxidation Processes (AOPs) may be required.

Among AOPs, heterogeneous photocatalysis represents a promising technique for water treatment. Its efficiency has been proved in degrading a wide range of different refractory organics into readily biodegradable compounds, and mineralizing them to innocuous carbon dioxide and water [1–6]. This process is based on the presence of a semiconductor, which absorbs photonic energy higher than or equal to its bandgap energy, generating e⁻/h⁺ pairs. These pairs induce a series of reductive and oxidative reactions on the semiconductor's surface, which can lead to the degradation of different pollutants. Among semiconductors, titanium dioxide has received high interest since it is active, resistant, safe and cheap.

Furthermore, this semiconductor has special interest, since it can use natural (solar) UV of wavelength in the range of 300–390 nm [7].

The strict modeling of photocatalytic reactors is a highly complex assignment, due to the requirement of the analysis of the radiation field. In this process, the radiation can control the kinetic mechanism of contaminants degradation, which is based on the quantity of absorbed photons. Therefore, the interaction assessment between light and TiO₂ particles becomes necessary to understand the overall photochemical mechanism. In this sense, some researches have developed different photocatalytic degradation kinetics including mathematical models of the radiation inside the photoreactor. These models can provide information for both scaling-up and design of commercial photoreactors [8–11].

Thus, to study the kinetic mechanism of a photocatalytic process, radiation should be quantified. Chemical actinometries are often used to calculate the light entering into the system. Actinometries are well known processes based on the reaction of a determined compound, as a result of a photon absorption in a specified wavelengths range. The actinometric reaction rate is related to photons absorption. In the case of AOPs activated by light, actinometries are commonly applied under exactly the same experimental conditions and device, to estimate the irradiance intensity to which the solution is exposed.

Many actinometries have been developed [12]. They are based on diverse chemicals and procedures which lead to the measure of photon absorptions over different and specified wavelength ranges. In this study, *o*-nitrobenzaldehyde (*o*-NB) actinometry has been selected, primarily because of its accordance to the TiO₂ absorption

* Corresponding author. Tel.: +34 934021293; fax: +34 934021291.
E-mail address: jgimenez_fa@ub.edu (J. Giménez).

o-nitrobenzaldehyde actinometry in the presence of suspended TiO₂ for photocatalytic reactors

Natalia De la Cruz, Violette Romero, Renato F. Dantas, Pilar Marco, Bernardí Bayarri, Jaime Giménez*, Santiago Esplugas.

Department of Chemical Engineering, University of Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028-Barcelona, Spain,
* Tel. +34934021293. FAX +34934021291. E-mail: j.gimenez.fa@ub.edu.

ABSTRACT

In this study the o-nitrobenzaldehyde (o-NB) actinometry is used to measure the photon flow entering a photocatalytic reactor. Two different proposed methods in bibliography are adapted and compared: by following pH or o-NB concentration. In addition, it was studied the influence of suspended TiO₂ particles, inside the photoreactor, on the o-NB actinometry. Particularly, the appearance of photocatalytic products was followed during actinometries with suspended TiO₂. It seems that these photocatalytic products do not come from the o-NB photocatalysis, but from the photocatalytic reaction of its photo-product (o-nitrosobenzoic acid), catalyzed by TiO₂. Therefore, this actinometry, following the o-NB concentration, can be used in the presence of suspended TiO₂ to determine the apparent photon flow entering a photoreactor or apply it to suitable models.

KEYWORDS

o-nitrobenzaldehyde actinometry; TiO₂; Photocatalytic reactor; Photocatalysis

1. INTRODUCTION.

Water pollution has received an increasing attention worldwide, because water is essential for the economic development of societies, human health and survival. Thus, wastewater treatments are an effective strategy for water conservation.

A large part of wastewater can be effectively treated by traditional methods such as biological processes or adsorption with activated carbon. Nevertheless, there are cases where these kinds of treatments are not enough to reach certain law requirements, or where persistent, toxic and/or non biodegradable organic pollutants appear in effluents from wastewater treatment plants. Therefore, complementary processes such as Advanced Oxidation Processes (AOPs) may be required.

Among AOPs, heterogeneous photocatalysis represents a promising technique for water treatment. Its efficiency has been proved in degrading a wide range of different refractory organics into readily biodegradable compounds, and mineralizing them to innocuous carbon dioxide and water [1-6]. This process is based on the presence of a semiconductor, which absorbs photonic energy higher than or equal to its bandgap energy, generating e⁻/h⁺ pairs. These pairs induce a series of reductive and oxidative reactions on the semiconductor's surface, which can lead to the degradation of different pollutants. Among semiconductors, titanium dioxide has received high interest since it is active, resistant, safe and cheap. Furthermore, this semiconductor has special interest, since it can use natural (solar) UV of wavelength in the range of 300-390 nm [7].

The strict modeling of photocatalytic reactors is a highly complex assignment, due to the requirement of the analysis of the radiation field. In this process, the radiation can control the kinetic mechanism of contaminants degradation, which is based on the quantity of absorbed photons. Therefore, the interaction assessment between light and TiO₂ particles becomes necessary to understand the overall photochemical mechanism. In this sense, some researches have developed different photocatalytic degradation kinetics

including mathematical models of the radiation inside the photoreactor. These models can provide information for both scaling-up and design of commercial photoreactors [8-11].

Thus, to study the kinetic mechanism of a photocatalytic process, radiation should be quantified. Chemical actinometries are often used to calculate the light entering into the system. Actinometries are well known processes based on the reaction of a determined compound, as a result of a photon absorption in a specified wavelengths range. The actinometric reaction rate is related to photons absorption. In the case of AOPs activated by light, actinometries are commonly applied under exactly the same experimental conditions and device, to estimate the irradiance intensity to which the solution is exposed.

Many actinometries have been developed [12]. They are based on diverse chemicals and procedures which lead to the measure of photon absorptions over different and specified wavelength ranges. In this study, *o*-nitrobenzaldehyde (*o*-NB) actinometry has been selected, primarily because of its accordance to the TiO₂ absorption wavelength range, giving photon absorption data in the range from 290 to 400 nm. It also entails a safe experimental procedure and easy to perform. Another advantage is that the *o*-NB actinometry may be used with common UV lamps and also in solar photoreactors. This is an actinometry which has been not deep studied yet. Others, more commonly used and studied, were not selected for different reasons. For instance, the uranyl oxalate actinometry was rejected because of environmental and toxic matters. The potassium ferrioxalate actinometry, which must be developed under dark red light, was not useful in this case.

To characterize the radiation in a TiO₂/UV system, it becomes important to compute the photonic flow reaching the solution inside a photoreactor. Different light phenomena would take place in this system, such as transmission, reflection, refraction or absorption. An option to reach this purpose could be to quantify the light absorbed by an actinometric solution inside the photoreactor, when the heterogeneous catalyst is added [13]. However, when *o*-NB actinometry is used, it could be possible that photocatalytic reactions would take place, as the *o*-NB is an organic compound.

Thus, the goal of this study was to contribute to estimate the light entering into a photocatalytic heterogeneous system by using the *o*-NB actinometry. In order to have an actinometric system which could be used to calculate the radiation absorbed by TiO₂, the influence of adding TiO₂ to the *o*-NB actinometry has been approached. HPLC chromatograms were considered to detect the appearance of photocatalytic reactions during actinometric measurements. Diverse photocatalytic scavengers have also been used with the objective of deducting possible reacting pathways in these conditions. Furthermore, two different ways of developing the *o*-NB actinometry have been carried out and compared.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals

Solutions of *o*-NB were prepared in 50% ethanol per 50% Milli Q water and stored in the dark. *o*-nitrobenzaldehyde (98%) and ethanol (96% v/v) were from Panreac Química (Spain), formic acid (85%) and tert-butyl alcohol were from Probus S.A (Spain), *p*-benzoquinone (for synthesis) from Merck (Germany) and sodium hydroxide (98%) from Panreac (Spain). Synthetic amorphous titanium dioxide (Degussa P-25, Spain) was used as catalyst.

2.2. Analytical procedures

The *o*-NB concentration was monitored by using a high-performance liquid chromatograph (HPLC) from Waters with a *SEA18* 5 μ m 15x0,46 Teknokroma column, and a Waters 996 photodiode array detector using the Empower Pro software 2002 Water Co. The mobile phase was composed by water and acetonitrile (40:60), injected with a flow-rate of 0.6 mL min⁻¹ and detected at maximum UV absorbance set at wavelength of 258 nm. In order to remove the catalyst, before the HPLC analysis, samples were filtered with a polyethersulfone membrane filter of 0.45 μ m. The measurement of pH was carried out by a Crison GLP 22 instrument with pH electrode from VWR international (662-1759).

2.3. Photoreactor

A magnetically stirred reservoir tank (1.0 L) was filled with *o*-NB solutions (Fig. 1). Reagents as formic acid, tert-Butanol, benzoquinone or suspended TiO₂ were added when needed.

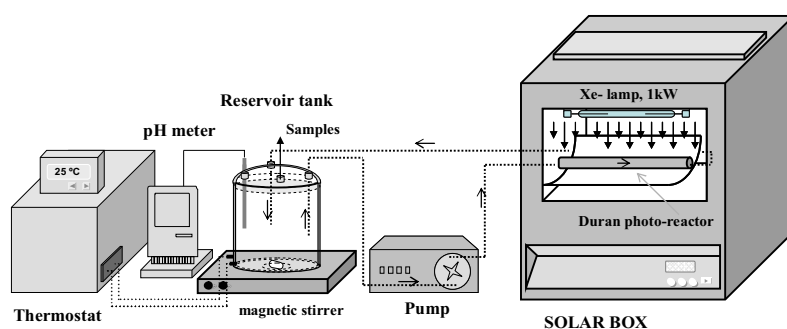


Fig. 1. Experimental device

Solution was continuously pumped (peristaltic pump Ecoline VC-280 II, Ismatec) into a solar simulator (Solarbox Co.fo.me.gra, 220 V, 50 Hz), and recirculated back to the reservoir tank with a flow of 0.65 L min⁻¹. Inside the Solarbox, a duran tubular photoreactor (0.078 L) was irradiated by a Xe-lamp of 1 kW (Phillips XOP 15-OF 1CT). Reactor was located at the bottom of solarbox in the axis of a parabolic mirror. The solution was maintained at constant temperature of 25 °C; the jacket temperature of the stirred tank was controlled with an ultra-thermostat bath (Haake K10).

Before irradiation started, a 5 mL sample was collected from the reservoir tank representing time zero. After turning on the lamp, samples were collected every 5 minutes during a total period of 45 minutes. pH was also monitored.

All connections and pipes employed were made of Teflon and/or glass material to avoid losses by adsorption.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. o-NB actinometry

Experiments were carried out to quantify the irradiance intensity of a Xe-lamp light and to compare two different ways of performing the o-NB actinometry.

The photo-degradation of o-NB has been reported by different authors [14-16] and it is generally accepted that the phototransformation of o-NB leads to o-nitrosobenzoic acid (o-HNB). This reaction involves an intramolecular rearrangement where the first step is a hydrogen migration from the aldehyde moiety to the nitro group, leading to the formation of the nitronic acid which rapidly deprotonates to give the nitronate anion (Fig. 2).

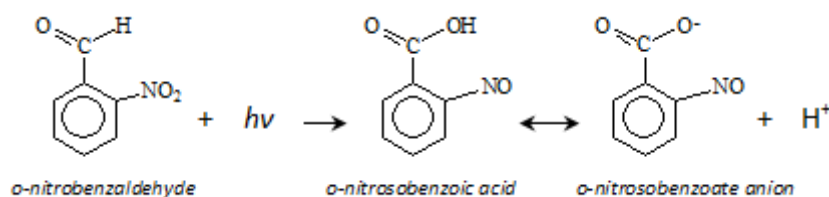


Fig. 2. Phototransformation of o-NB

3.1.1. o-NB actinometry based on pH

o-NB actinometry was carried out by adapting the method described by Allen et. al [17]. The procedure used in our work involved the preparation of 1L of a 0.1 M o-NB solution in NaOH 0.0048 M water/ethanol solution 50:50. This solution was irradiated and continuously recirculated in the tubular reactor described before.

During the actinometric runs, the pH of the actinometric solution was monitored every minute or less at the reservoir tank and plotted as a function of illumination time. Time zero was established when turning the lamp on. The end point of the reaction was determined from the first derivative plot of the data; dpH/dt versus t. When enough acid was formed, the added NaOH was neutralized and the pH dropped very fast. At this point, the end time was established resulting to be 57 min.

At this time, the number of moles of [H⁺] formed was equivalent to the number of moles of o-HNB formed and to the number of moles of o-NB consumed. The o-NB actinometer has a quantum yield (ϕ) of 0.5 across the 290-400 nm range. Thus, the photon flow was calculated by equation 1, obtaining 2.81 10⁻⁶ Einstein s⁻¹.

$$\frac{\text{moles of } o\text{-NB consumed}}{\phi \text{ (mol Einstein}^{-1}\text{) \cdot end point (s)}} = 2.81 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1} \quad (1)$$

Afterwards, the photon flow in Einstein s⁻¹ was converted to W m⁻². Firstly, the weighted-average wavelength of our Xe-lamp was calculated, resulting to be 369 nm. (eq. 2).

$$\frac{\sum_{290\text{ nm}}^{400\text{ nm}} (\lambda_{nm}) (\text{Irradiance}_{\text{Wm}^{-2}})}{\sum_{290\text{ nm}}^{400\text{ nm}} \text{Irradiance}_{\text{Wm}^{-2}}} \quad (2)$$

The energy computed of a 369 nm photon was calculated by Planck's equation, giving 5.37 · 10⁻¹⁹ J photon⁻¹ (3.24 · 10⁵ J Einstein⁻¹). With the irradiated reactor's surface (151 cm²), the incident light flux was calculated, giving 60.2 W m⁻² (eq. 3),

$$\frac{2.81 \cdot 10^{-6} (\text{Einstein s}^{-1}) \cdot 3.24 \cdot 10^5 (\text{J Einstein}^{-1})}{0.0151 \text{ m}^2} = 60.2 \text{ W m}^{-2} \quad (3)$$

3.1.2. Actinometry based on o-NB concentration

o-NB actinometry was also carried out adapting the method proposed by Willet and Hites [18]. Thus, 1L solution of o-NB 2.5 · 10⁻³ M was prepared using water/ethanol 50:50 as solvent. Solvent was changed from the originally proposed in order to exactly repeat the experimental conditions in 3.1.1. That was possible since, in this type of actinometry, the quantum yield is independent of the organic solvent used [19].

In this set of experiments, samples were collected from the reservoir tank every five minutes after the lamp was turned on, from time zero (before irradiating). Samples were analyzed by HPLC to follow the o-NB concentration during the procedure. Then, o-NB concentration was plotted as a function of irradiation time. The curve was fitted to zero-order kinetics in the first 10 min (~ 25% o-NB degradation). The incident photon flow (I_o) was calculated through equation 4.

$$I_o = \frac{d[o\text{-NB}]}{dt} \left(\frac{1}{\phi} \right) \left(\frac{1}{1 - 10^{-\epsilon b [o\text{-NB}]_o}} \right) \quad (4)$$

$\frac{d[o\text{-NB}]}{dt}$ was approximated to the average zero-order kinetics constant (6.358 · 10⁻⁵ mol L⁻¹ s⁻¹), ϕ is the quantum yield (0.5 mol Einstein⁻¹ (290-400 nm)), ϵ the molar absorptivity (128.6 L mol⁻¹ cm⁻¹) and b the path length of the light (2.11 cm). ϵ was evaluated for the average wavelength of the lamp (369 nm).

Thus, the incident photon flow obtained was 2.68 · 10⁻⁶ Einstein s⁻¹. The incident light flux in W m⁻² was also calculated, following the steps stated in 3.1.1., resulting 57.7 W m⁻².

It was observed a slight variation on the two actinometric methods, with final values difference of 5%.

3.2. Effect of TiO₂ on o-NB actinometry

Experiments were carried out in order to identify the influence of TiO₂ on the o-NB actinometry. Two purposes were chased during this type of actinometric experiment. (i) To assess the effect of having TiO₂ particles related to absorption and scattering phenomena, (ii) To test possible photocatalytic transformations of the o-NB. Therefore, the possibility of using this actinometric system with TiO₂ for modeling purposes could be established [13].

Due to the possibility that o-NB and its photoproducts can suffer photocatalysis when TiO₂ is present, the actinometries were always based on the o-NB concentration, and not on the pH.

3.2.1. TiO₂ effect on the photon flow

To carry out the runs, 0.4 g L⁻¹ of TiO₂ were added to the actinometric solution. Then, it was irradiated for 45 minutes and samples were collected periodically to follow the o-NB concentration and observe the chromatographic peaks formed during reactions.

Representing o-NB concentration versus irradiation time (Fig. 3), the function was fitted to zero-order kinetics in the first 15 min (~ 25% o-NB degradation). Following steps stated in 3.1.2, the apparent photon flow obtained was $1.68 \cdot 10^{-6}$ Einstein s⁻¹ (36.1 W m^{-2}).

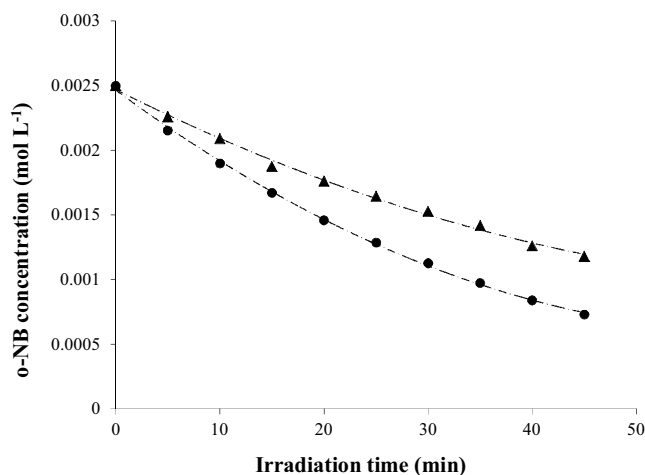


Fig. 3. Variation of o-NB concentration during time, ▲with TiO₂ and ● without TiO₂

Figure 3 shows that the o-NB reacts slower when TiO₂ is present in the media. It could be assumed that titania absorbs part of the incident light and besides scattering losses are taking place. The same could be proposed from the photon flows data, this value went down from $2.68 \cdot 10^{-6}$ to $1.68 \cdot 10^{-6}$ Einstein s⁻¹ when TiO₂ was added. The presence of the suspended catalyst seemed to produce a decrease of 38% in the apparent radiation absorbed by the o-NB. Radiation was called "apparent", because it is not strictly calculated since TiO₂ absorbs part of the radiation, and that changes the wavelength distribution available for o-NB.

Next work presented, was developed in order to assure that the observed difference on the photon flows was due to only TiO₂ absorption and lost scattering phenomena. Thus, possible parallel o-NB photocatalytic reactions were evaluated.

3.2.3. Evaluation of possible o-NB photocatalytic reactions. Chromatograms.

To evaluate if o-NB was undergoing photocatalysis, HPLC chromatograms along the o-NB actinometry were studied, with and without TiO₂. Evaluating the HPLC chromatograms from the actinometry without TiO₂ (3.1.2.), it could be observed that o-NB (absorption bands centered around 220 and 260 nm) decreased when irradiation time increased (Fig. 4).

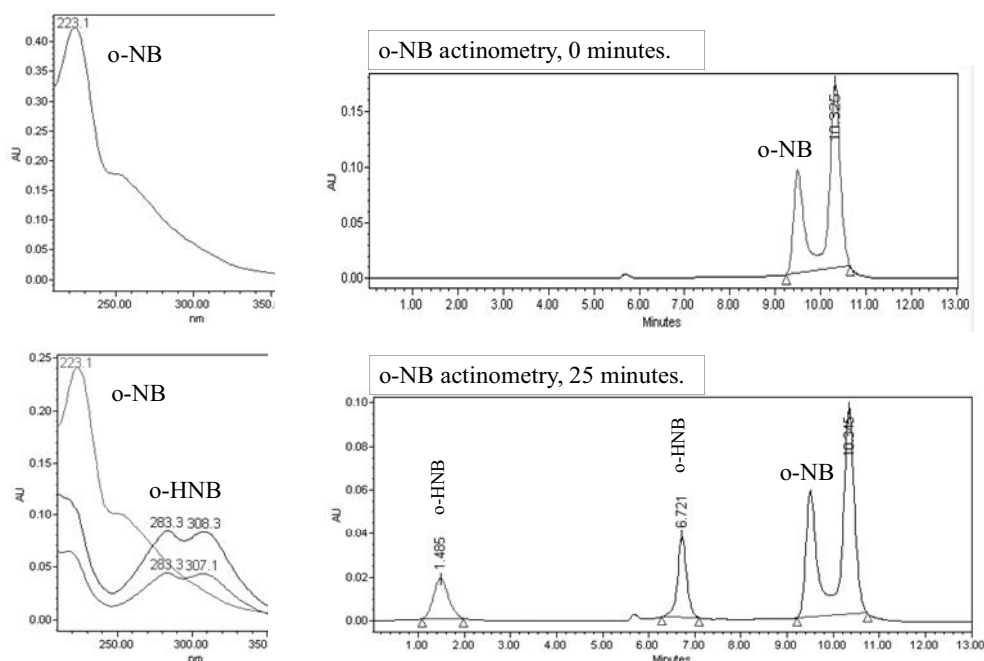


Fig.4. o-NB actinometry without TiO_2 . Chromatograms at times 0 and 25 minutes. Peaks corresponding o-NB and o-HNB. On the right side: chromatographic peaks, on the left: UV absorbances for each peak.

To date, it has been generally accepted that the phototransformation of o-NB gives o-HNB [14-16,20]. Thus, as o-NB concentration decreased, new peaks appeared with absorption bands centered around 280 and 310 nm, which correspond to formation of the o-HNB photoproduct [21]. In addition, these peaks increased with time, confirming the formation of o-HNB due to o-NB photoexcitation.

Observing the chromatograms of the actinometry employing 0.4 g L^{-1} of TiO_2 (Fig. 5), while o-NB was decreasing during irradiation, peaks corresponding to o-HNB became stronger with time; nevertheless this increase was much less noticeable than before. In this case, two new peaks came into view related to photocatalytic processes, with equal absorption bands centered around 217 and 326 nm, and became higher during irradiation competing with the formation of o-HNB peaks.

It could be assumed that photocatalytic reactions were taking place. Next step in the research was to evaluate if this unknown photocatalytic product was related to the photocatalytic transformation of the actinometer.

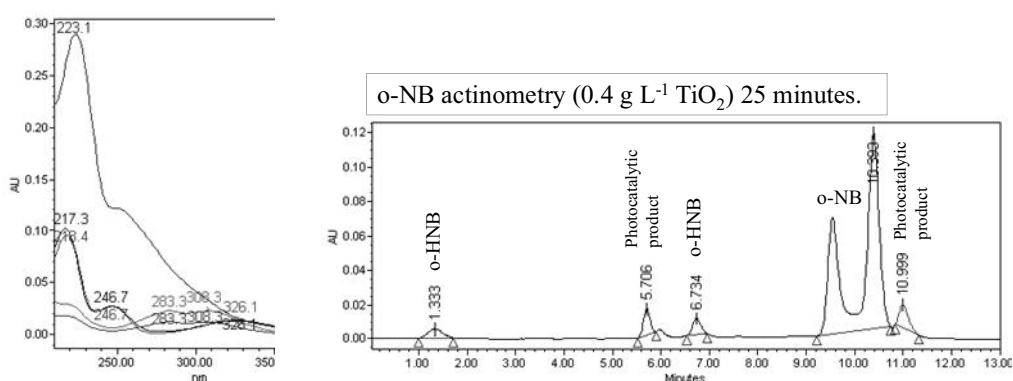


Fig.5. o-NB actinometry with 0.4 g L^{-1} of TiO_2 . Chromatogram at 25 minutes. Peaks of o-NB, o-HNB and a photocatalytic product. On the right side: chromatographic peaks, on the left: UV absorbances for each peak.

3.2.4. Evaluation of possible o-NB photocatalytic reactions. Scavengers.

To evaluate if o-NB was suffering photocatalysis when there was TiO_2 in the actinometric media, experiments employing different photocatalytic scavengers were carried out. The aim was to block likely

pathways of the o-NB reacting with TiO₂ and consequently discern which reactions could be implicated. All the experiments were performed monitoring the o-NB concentration.

It is well known that reactions in photocatalysis are attributed to the presence of both dissolved oxygen and water molecules. The presence of water molecules allows the formation of the highly reactive hydroxyl radical ($\bullet OH$). On the other hand, the presence of oxygen allows the formation of superoxide radical ($O_2^{\bullet -}$) and prevents the recombination of the electron-hole pair.

Furthermore, h^+ are powerful oxidants, while e^- are good reducers, depending on the type of catalysts and oxidation conditions, so they could react directly with organic species.

Thus, the reactive species (i.e., h_{VB}^+ , e_{CB}^- , OH^\bullet , $O_2^{\bullet -}$, HOO^\bullet , H_2O_2 , etc.) generated during TiO₂ photocatalysis can lead to the degradation of several compounds [2,3,22]. To recognize possible roles of the different reactive species involved in the o-NB reaction with TiO₂, diverse scavengers were employed.

Experiments were carried out adding 0.4 g L⁻¹ of TiO₂, to the 0.0025 M o-NB solution and a suitable scavenger dose. The studied scavengers and its corresponding doses were: oxygen (saturation with air), p-benzoquinone (BQ) (0.027 g L⁻¹ corresponding to a molar relation of 1:10 for BQ:o-NB), tert-Butyl alcohol (60 and 150 mL L⁻¹) and formic acid (1 and 2 g L⁻¹, and 1 g L⁻¹ combined with 150 mL L⁻¹ of tert-Butyl alcohol).

Oxygen is an electron scavenger used to inhibit recombination of the e^-/h^+ pair, promoting oxidative processes such as the formation of hydroxyl radicals [23]. In addition, as a result of this process, superoxide radical $O_2^{\bullet -}$ is produced, which can react directly by oxidative pathways. $O_2^{\bullet -}$ is produced by the reduction of oxygen molecules adsorbed on the catalyst surface by the photogenerated electrons [22].

To determine the $O_2^{\bullet -}$ participation in a photocatalytic reaction, benzoquinone (BQ) was used as a scavenger. BQ has the ability to trap superoxide anions by a simple electron transfer mechanism (Eq. 5) [24,25].



Hydroxyl radical is generally believed to play the primary role in promoting oxidation, as it has the second higher oxidation potential known. Thus, OH^\bullet has very high reactivity, non-selectivity for functional groups, electrophilic behavior, and short lifetime. tert-Butyl alcohol (t-BuOH) is a OH^\bullet scavenger, reacting as illustrated by eq. 6 [26].



Formic acid (FA) can be used as hole (h^+) scavenger during TiO₂ photocatalysis [26-28]. This scavenger consumes the hole by HCO₂⁻ (Eq. 7), which in addition can eliminate or intercept the generation of hydroxyl radicals on TiO₂. Formic acid under neutral and acidic conditions is strongly adsorbed onto the surface of TiO₂.



Figure 6 represents the o-NB degradation with irradiation time during actinometries employing different scavenger doses. Experiments with scavengers involved showed very similar trends. Slopes resulted to be close to the degradation profile of employing TiO₂ alone and even slightly higher degradation rates were observed. Somehow, scavengers contribute to o-NB consumption. Perhaps, scavengers adsorption onto TiO₂ surface, modified catalyst's light absorption properties and more photons were available for the o-NB. The aim of this set of experiments was to discern if o-NB was undergoing photocatalysis besides photolysis. If o-NB had reacted by photocatalysis, the block of this reaction by any scavenger would have given a lower degradation rate, however this did not occur. Thus, from the results, we can assume that o-NB was not being consumed by photocatalytic reactions.

To discern the appearance of unknown photocatalytic products at the o-NB actinometry with suspended TiO₂, further experiments were carried out.

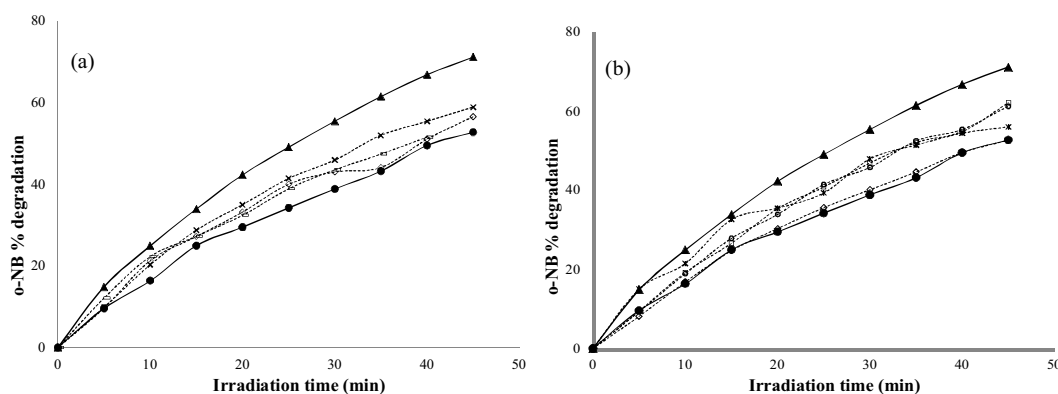


Fig. 6. o-NB actinometries employing different scavengers. Percentage of o-NB degradation vs time. \blacktriangle without TiO_2 \bullet 0.4 g/L TiO_2 , (a) - TiO_2 +60mL/L t-BuOH, \diamond TiO_2 +150mL/L t-BuOH, \times TiO_2 +150mL/L t-BuOH+1g/L FA (b) \times TiO_2 +air, \circ TiO_2 +1g/L FA, \square TiO_2 +2 g/L FA, \square TiO_2 +0.027 g/L BQ

3.2.5. Parallel photocatalytic reactions in o-NB actinometry

Chromatograms of the o-NB actinometry, with suspended TiO_2 , showed the appearance of photocatalytic reactions. By employing scavengers, it resulted unlikely that the o-NB was undergoing photocatalysis. Thus, experiments were carried out to explain the appearance of photocatalytic products (peaks centered in 217 and 326 nm), which turned up only when there was TiO_2 involved. Following this purpose, 1L of 0.025 M o-NB solution, without catalyst, was irradiated during three hours to convert all the o-NB into o-HNB. Afterwards, 0.4 g L^{-1} of TiO_2 was added to the o-HNB solution and irradiated for one additional hour.

As figure 7 shows, in the first three hours of irradiation o-NB was converted into o-HNB. At this point, when catalyst was added, the o-HNB concentration decreased with irradiation time. Meanwhile, the peaks related to the photocatalytic product constantly increased. Consequently, it could be assumed that the actinometric photoproduct, o-HNB, is the compound which underwent photocatalytic reactions when TiO_2 was added, and not the o-NB.

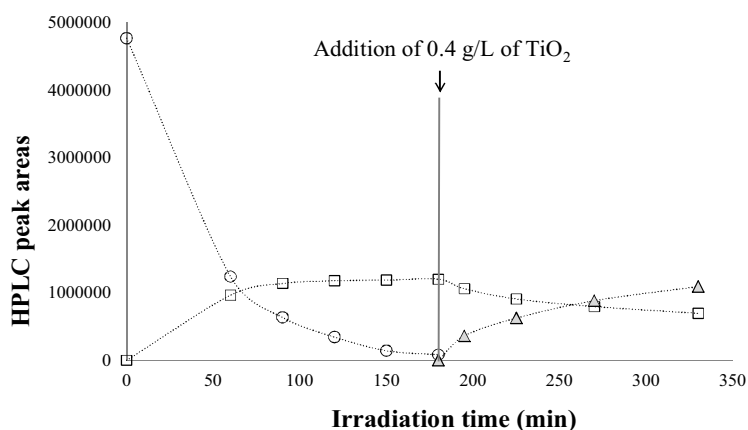


Fig. 7. Three hours of basic o-NB actinometry, followed of one hour of photocatalysis of o-HNB with 0.4 g L⁻¹ of TiO₂. HPLC peak areas vs time. ○ o-NB, □ o-HNB, △ photocatalytic product

Thus, the appearance of photocatalytic products in the o-NB actinometry, when there was TiO₂ present, was related with reactions of the photoproduct o-HNB, but not the actinometer. This means that o-NB can be used as actinometer in the presence of TiO₂, since its decomposition is only due to the radiation absorption and not to photocatalysis.

CONCLUSIONS

This work has given some more light to the o-NB actinometry used for photocatalytic reactors. This actinometry has not been deeply studied, as the most common ones are those based on uranyl oxalate or potassium ferrioxalate. With this purpose, o-NB actinometry was carried out in two different ways, based on pH or o-NB concentration, giving photon flows of $2.81 \cdot 10^{-6}$ Einsteins s⁻¹ and $2.68 \cdot 10^{-6}$ Einstein s⁻¹, respectively.

In addition, this work has demonstrated that the o-NB actinometry, followed by o-NB concentration consumption, could be used in the presence of the catalyst TiO₂. HPLC analysis pointed out the apparition of photocatalytic products during the actinometry with suspended TiO₂. However, in this study we state that o-NB suffers only photolysis and not photocatalysis, and it can be used to estimate the radiation entering the photoreactor when titania is present. It is the photolytic product (o-HNB) the compound which undergoes photocatalytic reactions when there is TiO₂ present. Thus, this actinometry may be interesting for further studies about TiO₂ radiation absorption and modeling.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are grateful to CICYT Projects CTQ2008-01710 and CTQ2011-26258, Consolider-Ingenio NOVEDAR 2010 CSD2007-00055 and AGAUR-Generalitat de Catalunya (project 2009SGR 1466) for funds received to carry out this work. Authors are also grateful to Spanish ministry of economy and competitiveness (FPI research fellowship, ref. BES-2009-022963).

REFERENCES

- [1] V. Romero, N. De la Cruz, Renato F. Dantas, P. Marco, J. Gimenez., S. Esplugas, Catal. Today 161 (2011) 115-120.
- [2] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Water Res. 44 (2010) 2997-3027.
- [3] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, J. Environ. Manage. 92 (2011) 311-330.
- [4] A. Bernabeu, R.F. Vercher, L. Santos-Juanes, P.J. Simón, C. Lardín, M.A. Martínez, J.A. Vicente, R. González, C. Llosá, A. Arques, A.M. Amat, Catal. Today 161 (2011) 235-240.
- [5] A.R. Khataee, M.B. Kasiri, J. Mol. Catal. A-Chem. 328 (2010) 8-26.
- [6] F. Mazille, T. Schoettl, N. Klammerth, S. Malato, C. Pulgarin, Water Res. 44 (2010) 3029-3038.
- [7] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Catal. Today 147 (2009) 1-59.
- [8] M.L. Satuf, M.J. Pierrestegui, L. Rossini, R.J. Brandi, O.M. Alfano, Catal. Today 161 (2011) 121-126.
- [9] O.M. Alfano, A.E. Cassano, Advances in Chemical Engineering 36 (2009) 229-287.
- [10] Ballari, R. Brandi, O. Alfano, A. Cassano, Chem. Eng. J. 136 (2008) 50-65.
- [11] Marugan, R. van Grieken, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Appl. Catal. B-Environ. 85 (2008) 48-60.
- [12] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, Pure Appl. Chem. 76 (2004) 2105-2146.J.

- [13] B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó, S. Esplugas, *Chem. Eng. J.* 200-202 (2012) 158-167.
- [14] J. Choi, M. Terazima, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9552-9557.
- [15] G. Bonetti, A. Vecchi, C. Viappiani, *Chem. Phys. Lett.* 269 (1997) 268-273.
- [16] M. V. George, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 492-495.
- [17] J.M. Allen, S.K. Allen, S.W. Baertschi, *J. Pharmaceut. Biomed.* 24 (2000) 167-178.
- [18] K.L. Willett, R.A. Hites, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 900-902.
- [19] E.S. Galbavy, K. Ram, C. Anastasio, *J. Photoch. Photobio. A* 209 (2010) 186-192.
- [20] B. Heinz, T. Schmierer, S. Laimgruber, P. Gilch, *J. Photoch. Photobio. A* 199 (2008) 274-281.
- [21] S. Cheng, P. Song, S. Yang, H. Yin, K. Hana, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 9067-9074.
- [22] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, *J. Photoch. Photobio. C* 9 (2008) 1-12.
- [23] J. Ryu, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2928-2933.
- [24] R. Palominos, J. Freer, M.A. Mondaca, H.D. Mansilla, *J. Photoch. Photobio. A* 193 (2008) 139-145.
- [25] P. Raja, A. Bozzi, H. Mansilla, J. Kiwi, *J. Photoch. Photobio. A* 169 (2005) 271-278.
- [26] S. Zheng, Y. Cai, K.E. O'Shea, *J. Photoch. Photobio. A* 210 (2010) 61-68.
- [27] V.N. Hoai Nguyen, D. Beydoun, R. Amal, *J. Photoch. Photobio. A* 171 (2005) 113-120.
- [28] T.Y. Timothy Tan, D. Beydoun, R. Amal, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 202 (2003) 73-85.



Anexo II: Resumen y Conclusiones en inglés

8. ANEXO II: RESUMEN Y CONCLUSIONES en inglés

8.1. ABSTRACT

Concern about emergent contaminants (ECs) has increased over the last years. There are many recognized Organizations that have become aware of this matter worldwide. These compounds, usually unregulated, are being released into aquatic receptors and can affect all living organisms. ECs include substances such as pharmaceuticals, compounds with biocidal properties, food additives, cosmetic ingredients or detergents. The most important continuous pathway of these substances into aquatic environments is municipal wastewater treatment plants (MWTP). Previous studies have shown the inefficiency of conventional MWTPs based on biological treatment at removing micropollutants. Furthermore, these compounds present bioaccumulation and toxic effects in aquatic environments.

Thus, in the search for adequate protection of ecosystems and drinking water resources against ECs, additional treatment should be implemented. Advanced oxidation processes (AOPs) consist of a wide group of methods that include fast reaction rates and non-selective oxidation of compounds. The main reactive species is typically the hydroxyl radical, which degrades many refractory organic pollutants with high reaction rates. They also have the potential to reduce the contaminants' toxicity.

This work focuses on ECs remediation by using AOPs. In this way, the study has been divided in three parts:

- Degradation of a model compound, the pharmaceutical propranolol (PRO), at laboratory scale, by photocatalysis, photo-Fenton and direct photolysis. Photocatalysis was also studied in a solar pilot plant, to approximate to real application.
- Remediation of a large ECs group including pharmaceuticals, biocides/pesticides and corrosion inhibitors, found in a MWTP effluent. AOPs employed were UV, UV/H₂O₂, ultrasound (US) and combined US, Fenton and photo-Fenton at neutral pH.
- Radiation is a key parameter in photocatalytic systems. Thus, an actinometric method was studied to determine the radiation entering a photoreactor with the presence of a catalyst (TiO₂) in suspension. Knowledge of radiation allows to evaluate the process yield.

The work on PRO remediation showed that direct photolysis, photocatalysis and photo-Fenton could degrade PRO (photocatalysis: 99%, 360 min, photo-Fenton: 99%, 15 min, photolysis: 84%, 360 min). Employing direct photolysis, mineralization obtained was too poor to consider this treatment alone (6%, 360 min). The other two treatments achieved good mineralizations (photocatalysis: 58%, 360 min, photo-Fenton: 60%, 60 min).

Different catalyst loads in suspension were tested for photocatalysis (0.05-0.5 g L⁻¹). The optimal concentration for the system used was 0.4 g L⁻¹. With this load, at the laboratory device (Solarbox, tubular reactor, Xe-lamp 1kW, 1 L, $V_{\text{irradiated}}/V_{\text{total}}$: 8.4%), after 6 hours, PRO was completely removed ([PRO]₀ 50 mg L⁻¹), with a mineralization of 58%, oxidation of 66%, biodegradability (BOD₅/DOC) improved from 0 to 0.7 and toxicity also enhanced. Employing reactive oxygen species scavengers, it could be seen that PRO degradation takes place through hydroxyl radicals attack. Intermediates analysis showed that the attack of *HO*[•] pointed to one of the aromatic rings and the amino group. When the water matrix was changed from Milli-Q water to a MWTP effluent, PRO degradation decreased in a 36%, and mineralization in a 66%. PRO elimination was fitted to pseudo-first order kinetics for different PRO and TiO₂ initial concentrations. It was also calculated the influence of initial PRO concentration over the degradation rate, by fitting Langmuir-Hinshelwood kinetics.

Solar photocatalysis was also found to be an efficient method for PRO remediation (6 CPCs with tubular quartz reactors, 10L, $V_{\text{irradiated}}/V_{\text{total}}$: 9.5%). After 240 min, 81% of degradation was reached (Q_{UV} :1.4 kJ L⁻¹), with a mineralization of 31% ([PRO]₀ 50 mg L⁻¹, TiO₂ 0.4 g L⁻¹). They were also tested two other TiO₂ concentrations (0.1 g L⁻¹: 64.8% (Q_{UV} :1.4 kJ L⁻¹), 0.2 g L⁻¹: 65.4% (Q_{UV} :1.2 kJ L⁻¹)). PRO degradation was fitted to pseudo-first order kinetics as function of the radiation or the time. Elimination at the laboratory device resulted to be little faster than the solar plant (1.3~1.7 times). Biodegradability slightly increased with the tested treatment times, indicating the necessity of higher irradiation times.

Photo-Fenton treatment (pH 3) needed lower periods than photocatalysis to eliminate PRO (Cylindrical reactor, black light blue, total volume irradiated 2L). Experiments were carried out according to a 2³ factorial design, where the studied factors were PRO, H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations. Responses selected were PRO degradation and mineralization. Maximum elimination (99%, 15 min) was achieved for 25 mg L⁻¹ of PRO, 56 mg L⁻¹ of H₂O₂ and 5 mg L⁻¹ of Fe²⁺. Mineralization in this experiment reached 60% after 60 min. The parameter with the most relevant influence on PRO degradation was its initial concentration.

In the remediation of a ECs group found in a MWTP effluent (at nanograms per litre), the most efficient treatment was the photo-Fenton with UV at 254 nm (Cylindrical reactor, Hg-LP lamp 25W, total volume irradiated 0.4 L, neutral pH). The average degradation after 5 min was 85%.

employing 30 mg L⁻¹ of H₂O₂ and the iron present in the wastewater. Influence of different parameters was studied: H₂O₂ initial concentration, iron concentration and type (Fe II-III), radiation source, temperature and oxygen. With this treatment, it could be seen that the iron contained in the WWTP effluent (≤ 1.5 mg L⁻¹) was enough, so there was no need of adding more to the reactor. Experiments developed employing a solar simulator, UV-visible (Suntest (> 290 nm), cylindrical reactor, total volume irradiated 0.4 L), needed much higher treatment times for ECs elimination. This was due to the contribution of the UV/H₂O₂ process when the UV-lamp (254 nm) was used. Addition of oxygen to the reactor led to better degradations for almost all the compounds. It was observed that the kind of iron employed (Fe II-III) had no influence on the ECs elimination. Changes on WW temperature showed no changes on ECs elimination.

It was also proposed a mechanism to summarize all the possible degradation pathways in photo-Fenton with UV light, neutral pH and DOM present. This mechanism includes processes as direct and indirect photolysis, Fenton, photo-Fenton at neutral pH and DOM present, formation of reactive species as $O_2^{\bullet-}$ / HO_2^{\bullet} or H₂O₂ formation.

Other AOPs were also investigated for ECs remediation giving worse results: UV₂₅₄ photolysis with a global degradation of 44% after 10 min, Fenton with a 30% in 30 min, US: 73% and US/UV: 95% in 90 min.

The treatment of the ECs group at pilot scale (Cylindrical reactor, 5 Hg-LP-150W lamps, total volume irradiated 37 L) aimed to the achievement of the water quality proposed by the FOEN (Switzerland, 2009), implicating degradations higher than 80% for 5 indicative substances (carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole, benzotriazole, mecoprop). The treatment with UV (254 nm) + H₂O₂ + Fe (not added but present in WW) at natural pH, led to degradations higher than 80% with very low residence times. Thus, with the lowest treatment time (10 s) and 50 mg L⁻¹ of H₂O₂, average elimination was 88%. In this section, a brief economic study was carried out to compare all conditions that led to degradations over 80%. The most economical treatment needed 50 mg L⁻¹ of H₂O₂ and a residence time of 10 s (variable operational costs: 0.11 € m⁻³).

In the section of the radiation measurement in photocatalytic systems, the o-nitrobenzaldehyde (o-NB) actinometry was studied. It was carried out with two different methodologies (following pH or o-NB concentration), finding similar results in terms of photon flow entering the photoreactor (2.81 μ Einstein s⁻¹ and 2.68 μ Einstein s⁻¹). It was also demonstrated that this actinometry could be used to measure the involved radiation when there is TiO₂ in suspension present inside the photoreactor. This was possible because the o-NB was not degraded by photocatalysis.

8.2. CONCLUSIONS

First section of the study: removal of the pharmaceutical propranolol by photolysis, photocatalysis and photo-Fenton.

Direct photolysis:

Direct photolysis showed significant PRO degradation when photoreactors employed were made of quartz (Xe-lamp: 72%, solar: 77% in 240 min). Nevertheless, this technique provided poor index of mineralization (Xe-lamp: 2%, solar: 7%).

Photocatalysis (laboratory):

Photocatalysis was proved to be an effective method to remove PRO from waters with relative high mineralization and oxidation (in 360 min: 99% degradation, 58% mineralization, 66% oxidation).

PRO degradation improved as catalyst concentration was increased. The most suitable TiO_2 load found for our reactor was $0,4 \text{ g L}^{-1}$.

After 6 hours of photocatalytic treatment, PRO solution became biodegradable.

Toxicity rose in the first step of the treatment, although waters less toxic were achieved after 6 hours of photocatalysis. The increase of toxicity at the beginning was probably due to the presence of more toxic intermediates.

The use of ROS scavengers, showed that the main path throughout PRO decomposes in photocatalysis is the attack of $\cdot\text{OH}$ radicals. Analysis of intermediates showed that PRO degradation was accomplished mainly due to the $\cdot\text{OH}$ attack on the aromatic rings and the amino group and also the break up of the molecule.

We observed that PRO degradation decreased in a 36%, and mineralization a 66%, when the pharmaceutical was dissolved in a MWTP effluent instead of in Milli-Q water. This fact indicated the interference of DOM.

Solar photocatalysis (pilot scale):

Solar photocatalysis at pilot scale was found to be also helpful on the removal of PRO from waters. Comparing PRO degradation rate in function of the energy involved, the laboratory device (Xe-lamp) resulted to be 1.3~1.7 times faster.

Slight increase on biodegradability could be observed with this method on the period of time tested.

Photo-Fenton:

Photo-Fenton treatment (pH 3) showed in general faster degradation rates than photocatalysis on PRO removal. The study of this AOP was done employing a factorial design of 2^3 . Factors changed were PRO (25/100 mg L⁻¹), H₂O₂ (28/56 mg L⁻¹) and Fe²⁺ (1/5 mg L⁻¹) concentrations. Responses chosen were PRO degradation and mineralization.

PRO initial concentration was found to be the parameter that had more influence on its degradation, followed by iron concentration. Kinetics study showed faster degradation rates, in the order of 3~6, for the lower PRO concentrations.

Regarding PRO degradation, the highest interactions between two factors were found for H₂O₂xPRO and FexPRO, especially when the third factor was established at the minimum level.

Mineralization study did not show a prominent factor on the response influence. In this case, the order of impact was [Fe]>[H₂O₂]>[PRO]. Interactions between two factors were neither remarkable in this case.

Second section of the study: removal of a group of micropollutants (~30 compounds) found in an MWTP effluent.

Photolysis:

Micropollutants photolysis with UV-light at 254 nm showed an average degradation of 44% after 10 minutes of treatment, even though, some ECs showed no elimination (azithromycin and clarithromycin). ECs degradation was probably related to both direct and indirect photolysis, due to the presence of photo-sensitizers in DOM.

Fenton (neutral pH):

ECs degradation by Fenton at neutral pH was found to be very low, with an average elimination percentage of 30% after 30 min. Only one of the 30 analysed compounds (norfloxacin) could be degraded.

UV/H₂O₂ and photo-Fenton (neutral pH):

These two AOPs, were studied at the same time in our work. The reason is that the effluent coming from the MWTP already contained iron ($\leq 1,5 \text{ mg L}^{-1}$), so experiments of UV/H₂O₂ had also a contribution of photo-Fenton. We found that, the quantity of iron found in WW was enough for the UV+H₂O₂ process, not being necessary to add more for the photo-Fenton process.

Experimental studies at laboratory scale evidenced the potential use of the photo-Fenton process at neutral pH for the removal of the micropollutants within reasonable times. With 30 mg L⁻¹ of H₂O₂ and the iron present in the wastewater, we could achieve a global elimination over 85% in 5 min. This fact enhances the possibility of using this treatment for real applications at large scale.

We found that only a 10% of the iron that was added could dissolve in the wastewater at neutral pH. That could contribute to the fact that we observed almost no difference on ECs degradation, when iron was added or using the iron already present in the wastewater. However, slight higher mineralization was observed when iron was added, and higher H₂O₂ consumption.

We observed the photo-Fenton process could be initiated with either Fe²⁺ or Fe³⁺, achieving exactly the same degradation of 90% with after 30 min.

The addition iron oxide Fe₂O₃, which does not dissolve in water, improved ECs elimination compared with the case of only using the iron present in the wastewater. Thus, this could indicate that part of the non-dissolved iron present in the WW can be contributing to ECs degradation by heterogeneous photo-Fenton, which allows working at higher pHs, as in our case.

Addition of oxygen to the photoreactor, improved degradation of almost all the compounds studied.

We also found that working at different possible wastewater temperatures (12, 17, 22 °C), did not affect ECs degradation.

The use of a sunlight simulator, instead of UV₂₅₄ for photo-Fenton, showed some ECs degradation. However, its efficiency was remarkably lower (46% in 90 min).

The presence of organic matter (DOM) in the wastewater, in order of magnitudes of 2,000 times above the ECs initial concentration, did not represent a drawback for the chemicals removal. It is possible that its presence is even favouring their degradation, by the action of photo-sensitizer species, or by complexing with iron keeping it soluble.

Pilot scale. UV/H₂O₂ and photo-Fenton (neutral pH):

We could achieve degradation greater than 80% with very low reaction times only adding UV light and H₂O₂ (with iron contained in WW). Thus, with the lowest residence time of 10 seconds, global degradation of the 22 selected micropollutants reached 88%.

Different operational conditions were tested with the aim of guaranteeing the water quality proposed by the FOEN in Switzerland, 2009 (accomplish an elimination of 80% for five indicative substances: carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole, benzotriazole and mecoprop). In this study we could achieve this degradation threshold with residence times from 67 to 10 seconds and a maximum H₂O₂ dose of 50 mg L⁻¹.

An economic study was also carried out. The most economical setting was found for a residence time of 10 s and a H₂O₂ dose of 50 mg L⁻¹, with a conversion of 95% for the 5 indicative substances (variable operational costs: 0.11 € m⁻³).

We observed that the addition of iron to the reactor did not improve the efficacy of the process. This was due to the fact that added iron almost no dissolved, so homogeneous photo-Fenton was probably not occurring. Moreover, its presence significantly affected light transmission through the reactor.

ECs elimination by photolysis (direct/indirect) with UV₂₅₄ was 25%.

Ultrasound and combined ultrasound:

ECs remediation by ultrasound led to a global degradation of 73% after 90 min of treatment. It is a remarkable value, but far from degradations achieved by photo-Fenton.

We observed that compounds with lower solubilities and higher Henry's constant value achieved better degradations, as they have higher probability of being eliminated at the cavitation bubbles.

US/UV led to a degradation of 95% after 90 min. The addition of Fe²⁺ to the combined US/UV method, showed no difference on degradation results.

Last section of this work, study of radiation in a photocatalytic system employing actinometries.

The photon flow entering a photoreactor was measured using the o-NB actinometry. It was carried out in two different ways, following the pH or the o-NB concentration, giving photon flows of 2.81 μEinstein s⁻¹ and 2.68 μEinstein s⁻¹, respectively.

Abreviaturas

9. ABREVIATURAS

AARR	Aguas residuales
AcF	ácido fórmico
AOP	<i>Advanced Oxidation Process</i>
BOD	<i>Biological oxygen demand</i>
BQ	p-benzoquinona
C	Concentración de contaminante
C _{CPC}	Factor de concentración de un CPC
CCPs	Captadores cilíndrico parabólicos
CEs	Contaminantes emergentes
CHF	Francos suizos (moneda)
COD	Carbono orgánico disuelto
COT	Carbono orgánico total
CPC	Concentrador cilíndrico parabólico
DBO	Demanda biológica de oxígeno
DOC	<i>Dissolved organic carbon</i>
DOM	<i>Dissolved organic matter</i>
DQO	Demanda química de oxígeno
e ⁻ /h ⁺	Electrón/hueco
E _a	Energía de activación
EC ₅₀	Concentración efectiva media para el 50% de los individuos expuestos
ECs	<i>Emergent contaminants</i>
E _G	Energía de bandgap en semiconductor
EOM	Estado de oxidación medio
EOR	Especies oxidantes reactivas
ETAR	Estación de Tratamiento de Aguas Residuales
€	Euros (moneda)
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
hν	Radiación
I ₀	Flujo fotónico incidente
K	Constante de equilibrio de adsorción de reactivo
k _{ap}	Constante cinética aparente de primer orden
K _{ow}	Coefficiente de reparto octanol-agua
k _r	Constante cinética de reacción
LC ₅₀	Concentración letal media para el 50% de los individuos expuestos
LD	Límite de detección
LOD	Límite de detección analítico
LOQ	Límite de cuantificación analítico
LP	Baja presión, <i>low pressure</i>
m/z	Relación masa-carga

MOD	Materia orgánica disuelta
MP	Media presión
MWTP	<i>Municipal Wastewater Treatment Plant</i>
o-NB	o-nitrobenzaldehído
PCPs	<i>Personal-care-products</i>
POA	Proceso de Oxidación Avanzado
PRO	Propranolol
PZC	Punto de carga cero, <i>point of zero charge</i>
Q_{UV}	Energía acumulada
r	Velocidad de reacción
ROS	<i>Reactive oxygen species</i>
Sens	Fotosensibilizador
SUVA	<i>Specific UV absorption</i>
T, T°	Temperatura
tBOH	terc-butanol
US	Ultrasonido
UV	Luz ultravioleta
UV-A	Luz ultravioleta de 315 a 400 nm
UV-B	Luz ultravioleta de 280 a 315 nm
UV-C	Luz ultravioleta de 100 a 280 nm
VUV	Ultravioleta de vacío
WW	<i>Wastewater</i>

Letras griegas:

ϵ	Coeficiente de absorción molar
λ	Longitud de onda
ϕ	Rendimiento cuántico
θ_a	Semiángulo de aceptación en CPC
τ	Tiempo de residencia

Subíndice:

o	Inicial
---	---------

Siglas:

EPA	Agencia de Protección medioambiental de EEUU
EU	Unión Europea
FOEN	Oficina Federal de Medio Ambiente, Suiza
IPCS	Programa Internacional de Seguridad Química, International Programme on Chemical Safety
NCA	Normas de Calidad Ambiental
OMS	Organización Mundial de la Salud
PNUMA	Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente
UNEP	<i>United Nations Environmental Program</i>

