



TESIS DOCTORAL

**PROCESOS DE OZONACIÓN
FOTOCATALÍTICA PARA ELIMINAR
CONTAMINANTES EMERGENTES DE
AGUAS RESIDUALES URBANAS**

M^a Azahara Espejo Morán
Departamento de Ingeniería Química y Química Física

2016



TESIS DOCTORAL

**PROCESOS DE OZONACIÓN FOTOCATALÍTICA PARA
ELIMINAR CONTAMINANTES EMERGENTES DE AGUAS
RESIDUALES URBANAS**

M^a Azahara Espejo Morán

Departamento de Ingeniería Química y Química Física

Conformidad del/los Director/res:

Fdo: Fernando J. Beltrán Novillo

Fdo: Juan F. García Araya

2016

A mis padres

La realización de esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (ayuda PRI08A061) financiada por *la Junta de Extremadura y el Fondo Social Europeo* (FSE), y al soporte económico para su desarrollo experimental a través de los proyectos nacionales CTQ2009-13459-C05-05/PPQ y CTQ2012-35789-C02-01, financiados por la *Dirección General de Ciencia y Tecnología* y los *Fondos FEDER*.

Agradecimientos

Tras estos años de investigación, llegando al final de este trabajo de tesis doctoral no puedo pasar de largo sin agradecer y dedicar unas palabras a todas aquellas personas que, de una u otra manera, me han acompañado en esta larga andadura, siendo un apoyo fundamental para dar cada pasito que me ha llevado a alcanzar esta meta.

En primer lugar quiero agradecer al Gobierno de Extremadura por la concesión de una beca FPI que me permitió incorporarme a un gran equipo de investigación, Trataguas, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Universidad de Extremadura.

A mis directores de tesis, el Dr. Fernando J. Beltrán Novillo y el Dr. Juan F. García Araya por el gran esfuerzo y dedicación que han demostrado así como por los grandes conocimientos que me han transmitido. A Fernando por su empeño y el gran esfuerzo realizado para que este trabajo salga hacia adelante.

A todos los profesores del departamento por el apoyo, los ánimos y por compartir sus vivencias haciendo más llevadero el trabajo durante este tiempo. En especial quiero agradecer a Francisco por las risas y los pasteles que nos hemos tomado, a Olga por enseñarme el maravilloso mundo de los “bichitos” y por ayudarme tanto, especialmente en este último período en el que nos hemos convertido en amigas y a Eva, por ser el “Sol” que tanto me ha iluminado tanto en la carrera como posteriormente en los años de doctorado, no sólo has sido un gran apoyo en lo profesional sino también en lo personal.

He tenido la suerte de conocer y trabajar con grandes compañeros y personas en el laboratorio. Nada más llegar tuve una gran acogida por parte de todos. Rodrigo y la planta piloto, Vicente y nuestros "bichitos", Teresa la portuguesa y sus interminables secuencias de HPLC, Ruthy con su enorme corazón que no le cabe en el pecho, Almudena y el chat roulette al principio y con los artículos hasta el final, Sagastí con su gran humor consiguiendo hacer las interminables reacciones más llevaderas, Lupe introduciéndome de lleno en el mundo de los emergentes, Ángel con sus canciones y conversaciones merengonas, Juan Carlos (JC) y nuestras profundas conversaciones caminando por el puente así como sus magdalenas. Mirí "La Negociadora", siempre dispuesta a ayudar en lo que hiciera falta con su gran sonrisa. Gracyta la científica, una gran amiga, tanto dentro como fuera del laboratorio, donde hemos pasado cantidad de horas riendo, llorando, cantando, bailando, reaccionando, limpiando fugas de agua, burriquineando, cerrando el laboratorio y un largo etcétera de vivencias.

Más tarde llegó Ana, dura trabajadora y gran pilar para todos ofreciendo su ayuda incondicional y desinteresada, contagiándonos con su pasión por la investigación. Muchas gracias por ayudarme en todo, compartiendo tus conocimientos así como por las horas interminables de risas, charlas, confesiones, resoluciones de dudas de cualquier ámbito, mano amiga en los momentos difíciles, has conseguido hacer más llevadero este largo camino.

Seguidamente llegó Diego, el hombre de hierro o Diego DJ, muchas horas compartidas peleando con los emergentes. También Rafa con su nerviosismo y curiosidad por todo, gran trabajador y Fannydad con su dulzura y juventud, dándose a querer por donde quiera que vaya. No puedo olvidarme tampoco de Mercedes y la programación de secuencias en su HPLC de "última generación" ni de Ana Mari, la última incorporación, una dulce y responsable investigadora. Mucho ánimo y paciencia en esta andadura, valéis muchísimo y así lo

demostraréis. Os deseo grandes éxitos tanto en lo profesional como en lo personal.

A todos los proyectistas que han pasado por el laboratorio y en especial a Alba por el tiempo que hemos dedicado con la mezcla de contaminantes. Tampoco puedo olvidarme de nuestro gestor de proyectos, Felipe y sus cuentas, ni de Ana Oropesa y sus daphnias.

Agradecer a las compis del Laboratorio 2, Gloria M. y Nuria por los ratos que hemos pasado así como por la de veces que me habéis prestado material sin ningún problema, como si fuera una más de vuestro laboratorio.

También he tenido la gran suerte de conocer y compartir grandes momentos con mis compañeros del Laboratorio 3. Patry, no he conocido niña más dulce y divertida, siempre me acordaré de la Aldea del Arce. Fernando y los dolores de mandíbula de tantas risas y carcajadas que me has arrancado, mil gracias por esos momentos. Pacok y sus grandes abrazos, muy reconfortantes en muchísimos momentos. Gloryta y sus travesuras, amiga incondicional y madrina de mis "bichitos". Elenita, mi Pili y Mili, siempre animando a todo el mundo con tu positividad y tu gran sonrisa, eres excelente en todos los aspectos. Y las últimas incorporaciones, M^a Jesús y M^a del Mar, ambas derrochando simpatía. A pesar de haber compartido menos tiempo con vosotras he podido apreciar la calidad de vuestra persona y vuestra profesionalidad. Os deseo también grandes éxitos.

Quiero agradecer también a todos mis compañeros de la Plataforma Solar de Extremadura y en especial a David por las terapias durante el camino de ida y vuelta a la planta y a las grullas (Raquel R., Raquel P., Rocío, Paquí, Estefanía, Ana y Macarena) por los momentos que he pasado con vosotras este último año, en los desayunos y en las comidas, especialmente los jueves. Y, de una manera más especial, quiero agradecer a Macarena toda la confianza depositada en mí y sobre todo por

el ánimo y las facilidades que me ha brindado en este tiempo para poder concluir este trabajo. Muchas gracias por todo lo que me has enseñado y hacerme sentir importante, contagiándome con tu entusiasmo.

No puedo olvidarme de mis amigos los peleños, que tanto me han apoyado en los mejores y en los peores momentos, y por los ratos de diversión que hemos pasado estos años y por los que nos quedan por disfrutar, que a partir de ahora espero que sean muchos más.

A mis amigas de la carrera y compañeras también en esta andadura doctoral, Bea L, Bea N y Carol. Gracias por compartir tanto los momentos buenos (celebraciones, logros profesionales, etc) como los menos buenos con los agobios, etc. Todavía nos queda mucho por celebrar y creo que aquí cerramos el círculo "doctoral" por lo que tendremos que ir pensando en el destino del viajecito, aunque quizá nos acompañe alguna personita más.

A mis niñas, María y Azahara, por estar a mi lado siempre, os haya necesitado o no, y apoyarme en todo. Por saber perdonar mis ausencias y aguantar mis momentos de agobio. También a Robert, a Jesús y a Pedro por vuestros ánimos en los momentos en los que lo he necesitado.

Gracias a Belén, Guadalupe, Raúl, Antonio, Inés y Juan, por apoyarme durante estos años y gracias por hacerme sentir una más de la familia. Gracias también a Manuel por los momentos que hemos pasado, por las veces que me has acompañado y sobre todo por tu comprensión con la patata.

A Casi por ser el bastón donde apoyarme, mi vela en los días oscuros, por darme motivos para continuar, por tu gran paciencia, ayuda, compañía, comprensión. Por todo. Nuestra etapa limitante está llegando a su fin, pero todavía nos quedan muchos proyectos en ejecución que disfrutar y otros tantos por realizar.

Finalmente, y no por ello menos importante, de una forma más especial quisiera agradecer a mi familia su apoyo

incondicional. A mis primis Elena, María y Bebio, que tanto os habéis interesado por mis "bichitos" y me habéis animado en tantos momentos. A mi hermana Ana, por todo lo que me ha enseñado desde pequeña y por lo que me sigue enseñando cada día. A mi sobrino Juan Antonio que desde su llegada ha llenado nuestros corazones de luz y de alegría, dándonos fuerzas para continuar y disfrutar de la vida. A mi madre Carmen, no hay palabras para agradecerte todo lo que has hecho, haces y seguirás haciendo por mí. Junto con papá me disteis la vida, y me has enseñado a ser trabajadora, gran luchadora a pesar de las adversidades, me has enseñado a levantarme en cada caída, la honradez, la valentía, gratitud, humildad y un sinfín de cualidades más. Gracias a mi padre Juan, que en paz descansa. De ti aprendí a tener humor y reírme de mis defectos, también aprendí la generosidad. Te fuiste antes de poder ver terminado este trabajo, pero sé que donde quiera que estés, como siempre hiciste, te sentirás muy orgulloso de mí.

1. RESUMEN	11
2. INTRODUCCIÓN	19
2.1 <i>TRATAMIENTOS PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES</i>	27
2.1.1. <i>Tratamiento biológico</i>	29
a) <i>Tratamiento biológico anaerobio</i>	30
b) <i>Tratamiento biológico aerobio</i>	31
2.1.2. <i>Tratamiento Químico. Procesos de Oxidación Avanzados (POAs).....</i>	33
a) <i>Degradación de contaminantes emergentes mediante ozonación simple.....</i>	35
b) <i>Degradación de contaminantes emergentes mediante fotólisis y fotocatalisis UV natural o artificial.</i>	38
c) <i>Degradación de contaminantes emergentes mediante oxidación fotolítica y fotocatalítica UV-A artificial.....</i>	48
d) <i>Degradación de contaminantes emergentes mediante ozonación fotolítica y fotocatalítica UV artificial en presencia y ausencia de ácido oxálico con los catalizadores de hierro.</i>	49
e) <i>Degradación de contaminantes emergentes mediante ozonación fotolítica y fotocatalítica con radiación solar.....</i>	54
2.2 <i>OBJETIVOS</i>	55
3. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	57
3.1. <i>REACTIVOS.....</i>	59
3.1.1. <i>Contaminantes modelo empleados.....</i>	59
3.1.2. <i>Reactivos utilizados</i>	59
3.1.3. <i>Aguas residuales.....</i>	59
a) <i>Agua residual urbana sintética.....</i>	59
b) <i>Agua residual urbana.</i>	60
3.1.4. <i>Fango activo convencional.</i>	60
3.2. <i>PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES DE USO FRECUENTE.....</i>	69

3.2.1.	Disolución amortiguadora de ácido perclórico/perclorato de sodio..	69
3.2.2.	Disolución de los contaminantes emergentes seleccionados.....	69
3.2.3.	Disolución de perclorato férrico.....	70
3.2.4.	Disolución del agua residual sintética.....	70
3.2.5.	Disolución de índigo carmín para determinar la concentración de ozono en disolución.....	70
3.2.6.	Disoluciones para determinar la concentración de Fe(II) en disolución. ..	71
a)	Disolución tampón de ác. acético/acetato sódico 0,1 M (pH = 3-4).	71
b)	Disolución de o-fenantrolina al 0,2% en peso.....	71
c)	Disolución de fluoruro de amonio 2 M.....	72
3.2.7.	Disoluciones para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno por el método del cobalto.....	72
a)	Disolución de cloruro de cobalto de $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	72
b)	Disolución de calgón de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	72
c)	Disolución saturada de bicarbonato sódico.....	72
3.2.8.	Disolución de agua con nutrientes para la aclimatación de los lodos activos.....	72
3.2.9.	Disolución de ferrioxalato de sodio (actinómetro).....	73
3.2.10.	Disolución de tiosulfato de sodio.....	74
3.3.	MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	74
3.3.1.	Alcalinidad.....	74
3.3.2.	Concentración de COT.....	77
3.3.3.	Concentración de fosfatos y fósforo total.....	78
a)	Determinación mediante kit comercial.....	78
b)	Determinación mediante cromatografía iónica.....	79
3.3.4.	Concentración de Fe(II) en disolución.....	79
3.3.5.	Concentración de hierro total en disolución.....	80
3.3.6.	Concentración de contaminantes emergentes.....	81
a)	Mezcla de contaminantes emergentes en agua residual sintética....	81

b) Mezcla de contaminantes emergentes en disolución acuosa estudiados individualmente.....	82
c) Mezcla de contaminantes emergentes en agua residual urbana real... ..	82
3.3.7. Concentración de ácido p-clorobenzoico.....	84
3.3.8. Concentración de nitratos.....	84
a) Fotometría.....	84
b) Cromatografía iónica.....	85
3.3.9. Concentración de nitrógeno amoniacal.....	85
3.3.10. Concentración de nitrógeno total (N_T).....	86
3.3.11. Concentración de oxígeno disuelto (CO_2,dis).....	87
3.3.12. Concentración de ozono disuelto ($C_{O_3,dis}$).....	87
3.3.13. Concentración de ozono en fase gas ($C_{O_3,g}$).....	88
3.3.14. Concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).....	88
3.3.15. Concentración de polifenoles totales (PT).....	89
3.3.16. Concentración de algunos ácidos carboxílicos e iones.....	91
3.3.17. Demanda Biológica de Oxígeno a los cinco días (DBO_5).....	93
3.3.18. Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	94
3.3.19. Intensidad de la radiación incidente.....	95
a) Actinometría.....	95
b) Radiometría.....	95
3.3.20. Sólidos totales en suspensión en el licor mezcla (MLSS) y sólidos volátiles en suspensión en el licor mezcla (MLVSS).....	96
3.3.21. pH y conductividad.....	96
3.3.22. Turbidez.....	97
3.3.23. Índice Volumétrico de Lodos (IVL).....	97
3.3.24. Velocidad de Sedimentación por Zonas (VSZ).....	98
3.3.25. Velocidad de Utilización de Oxígeno (VUO) o Tasa de Utilización de Oxígeno.....	99
3.3.26. Velocidad específica de consumo de oxígeno (VEVO).....	101

3.4.	<i>INSTALACIONES EXPERIMENTALES</i>	101
3.4.1.	<i>Ensayos de fotólisis o fotocátalisis con luz negra</i>	101
3.4.2.	<i>Ensayos de fotólisis o fotocátalisis con luz solar</i>	103
3.4.3.	<i>Ensayos de ozonación fotolítica y fotocatalítica con luz negra</i>	104
3.4.4.	<i>Ensayos de ozonación fotolítica y fotocatalítica con luz solar</i>	106
3.4.5.	<i>Ensayos de ozonación simple</i>	107
3.4.6.	<i>Ensayos de oxidación biológica aerobia</i>	107
4.	CATALIZADORES CONTENIENDO HIERRO PARA LA OZONACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ALGUNOS CONTAMINANTES DE AGUAS RESIDUALES	111
4.1	<i>OXIDACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES, CE</i> s.....	113
4.1.1.	<i>Eliminación de COT y DQO</i>	118
4.1.2.	<i>Consumo de ozono</i>	120
4.1.3.	<i>Consideraciones cinéticas</i>	122
4.1.4.	<i>Resultados de ecotoxicidad</i>	124
4.2	<i>CONCLUSIONES</i>	126
5.	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA CON OZONO PARA MEJORAR LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE CONTAMINANTES FARMACÉUTICOS SELECCIONADOS DE AGUAS RESIDUALES URBANAS	129
5.1	<i>TRATAMIENTO BIOLÓGICO</i>	131
5.2	<i>PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA</i>	134
5.2.1.	<i>Consumo de ozono</i>	138
5.2.2.	<i>Rendimiento parcial de oxidación</i>	139
5.2.3.	<i>Estado de oxidación del carbono</i>	139
5.3	<i>BIODEGRADABILIDAD</i>	140
5.4	<i>ECOTOXICIDAD</i>	141
5.5	<i>ASPECTOS CINÉTICOS</i>	143
5.6	<i>CONCLUSIONES</i>	148

6. PROCESOS SECUENCIALES DE OXIDACIÓN AVANZADA CON OZONO Y OXIDACIÓN BIOLÓGICA PARA ELIMINAR COMPUESTOS FARMACEUTICOS SELECCIONADOS DE UN AGUA RESIDUAL URBANA	151
6.1 <i>PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA</i>	154
6.1.1. <i>Eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas residuales</i>	154
6.1.2. <i>Aspectos cinéticos</i>	156
6.1.3. <i>COT, DQO y biodegradabilidad</i>	162
6.2 <i>TRATAMIENTO BIOLÓGICO</i>	164
6.3 <i>COMPARACIÓN DE LOS PROCESOS COMBINADOS</i>	166
6.4 <i>CONCLUSIONES</i>	168
7. TRATAMIENTOS TERCARIOS CON LUZ SOLAR PARA LA ELIMINACIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN LOS EFLUENTES DE AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS	169
7.1 <i>OXIDACIÓN BIOLÓGICA AEROBIA. SISTEMA DE LODOS ACTIVOS</i>	171
7.1.1. <i>Influencia de la concentración inicial de biomasa</i>	172
7.1.2. <i>Influencia del tiempo de retención hidráulico, TRH</i>	175
7.1.3. <i>Modelo Cinético de la Biodegradación</i>	176
7.2 <i>PROCESOS SOLARES DE OXIDACIÓN AVANZADA TRAS EL TRATAMIENTO BIOLÓGICO</i>	178
7.2.1. <i>Fotocatálisis solar heterogénea con TiO₂</i>	178
7.2.2. <i>Foto-Fenton Solar</i>	181
7.2.3. <i>Ozonación</i>	183
7.3 <i>BREVES CONSIDERACIONES ECONÓMICAS</i>	184
7.4 <i>CONCLUSIONES</i>	186
8. BIBLIOGRAFÍA	189
9. NOMENCLATURA	207

ANEXOS.....	215
<i>ANEXO 1. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS.....</i>	<i>226</i>
<i>ANEXO 2.COMUNICACIONES A CONGRESOS.....</i>	<i>230</i>

El trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria para alcanzar el título de Doctor se ha llevado a cabo en el grupo de investigación *Trataguas*, perteneciente al *Departamento de Ingeniería Química y Química Física* de la *Universidad de Extremadura*. Una de las líneas de investigación estudiadas por este grupo se centra en la eliminación de Contaminantes Emergentes (CEs) de aguas residuales de distinta naturaleza a través de Procesos de Oxidación Avanzada (POAs). Este grupo ha obtenido financiación a través de ayudas para distintos proyectos, tanto a nivel estatal como autonómico, persiguiendo alcanzar en este trabajo de investigación algunos de los objetivos marcados en el proyecto autonómico PRI08A061 titulado *“Estudio de la viabilidad de reutilización de aguas residuales urbanas e industriales de interés en Extremadura. Aplicación de tratamientos avanzados de oxidación para tal fin”* financiado por la *Junta de Extremadura* y el *Fondo Social Europeo (FSE)* y los proyectos nacionales CTQ2009-13459-C05-05/ PPQ titulado *“Integración de procesos de fotocatalisis solar en la depuración biológica de aguas residuales para la eliminación de contaminantes emergentes”* y CTQ2012-35789-C02-01 titulado *“Preparación de catalizadores y su aplicación en la eliminación de contaminantes refractarios de aguas residuales mediante ozonación fotocatalítica”* financiados por la *Dirección General de Ciencia y Tecnología* y los *Fondos FEDER*.

1. RESUMEN



Debido a la problemática de la escasez del agua y a su continua contaminación dadas sus múltiples aplicaciones, se hace necesario la implantación de sistemas de tratamiento que depuren el agua empleada en distintas actividades (de tipo agrario, industrial, doméstico, etc) para alcanzar la calidad exigida y así incorporarla nuevamente al medioambiente con el mínimo o mejor nulo impacto sobre el mismo. A raíz de este problema, en los países desarrollados han surgido normativas para la preservación de este recurso natural lo que ha dado lugar a la implantación de tratamientos más avanzados que entre otros objetivos consigan la eliminación de distintos contaminantes aportados al agua por las actividades humanas.

Con el avance de las técnicas analíticas para la identificación de distintas sustancias se ha descubierto un nuevo grupo de contaminantes comúnmente llamado “Contaminantes Emergentes” (CEs) que debido a la concentración tan baja en la que se encuentran no se habían detectado hasta hace un par de décadas. Estos contaminantes son muy persistentes y normalmente no son eliminados mediante los métodos convencionales de depuración de aguas residuales incorporándose, por tanto, a la naturaleza en los efluentes tratados. En múltiples estudios se ha comprobado que muchos de estos contaminantes afectan a los organismos vivos alterando el medio ecológico. Dentro de este grupo de CEs se incluyen entre otros productos químicos los compuestos orgánicos de las familias de los fármacos, tanto de uso humano como veterinario, compuestos de productos de higiene personal, aditivos industriales, plastificantes, pesticidas y retardantes de llama.

En este trabajo se ha estudiado la degradación de distintos compuestos pertenecientes al grupo de CEs, añadidos a una matriz compleja como es el agua residual urbana, mediante procesos químicos integrados secuencialmente como etapa previa o como etapa terciaria a un tratamiento biológico aerobio por fangos activos de tipo convencional. Los compuestos seleccionados son acetaminofeno (analgésico y antipirético), antipirina (analgésico, antirreumático y antipirético), bisfenol A (plastificante), cafeína (estimulante), carbamazepina (antiepiléptico y analgésico), diclofenaco (antiinflamatorio), hidroclorotiazida (antidiurético), ketorolaco (antiinflamatorio), metoprolol (β -bloqueante), sulfametoxazol

(antibiótico) y testosterona (esteroide). Estos CE se eligieron ya que numerosos estudios indican su presencia en aguas residuales y en algunos casos también en aguas superficiales.

Los procesos químicos estudiados han sido la ozonación simple, fotólisis con radiación natural (Sol) y artificial (lámparas de luz negra), fotocátalisis homogénea empleando un catalizador de Fe(III) en disolución, tanto con radiación natural como artificial y fotocátalisis heterogénea empleando magnetita como catalizador tanto con radiación natural como artificial. Así mismo, en algunos casos con radiación solar únicamente, se ha utilizado un semiconductor como catalizador, TiO₂. En todas las situaciones, se ha estudiado la combinación del proceso de ozonación con la radiación en presencia (preferentemente) y ausencia (solo en algunos casos) de los catalizadores mencionados anteriormente, procesos recientemente denominados de ozonación fotocatalítica y fotolítica, respectivamente.

Además de evaluar la degradación de los contaminantes, también se ha seguido la calidad del efluente final estudiando la eliminación de materia orgánica disuelta a través de la evolución del carbono orgánico total (COT) y la demanda química de oxígeno (DQO). También se ha estudiado el cambio en la demanda biológica de oxígeno (DBO) y la toxicidad del efluente frente a un microcrustáceo, la *Daphnia Magna*, habitualmente empleado como indicador ecotoxicológico.

La memoria se estructura, exceptuando los capítulos 2 y 3, de acuerdo a las publicaciones a que ha dado lugar y que constituyen los capítulos 4 al 7.

En el *Capítulo 2* se realiza una introducción y contextualización sobre el trabajo realizado tratando la problemática actual del agua y dando una explicación sobre los fundamentos de los tratamientos estudiados.

En el *Capítulo 3* se indican los distintos materiales empleados durante este trabajo y se describen los métodos analíticos e instalaciones experimentales utilizados para poder llevar a cabo el estudio.

El *Capítulo 4* aborda un primer estudio sobre la degradación de una mezcla de seis contaminantes añadidos a un agua residual sintética que simula un efluente secundario de una EDAR para poder estudiar

previamente la cinética de degradación de estos compuestos al ser tratados mediante distintos procesos de oxidación avanzada (POAs). Para este caso, los contaminantes seleccionados fueron acetaminofeno, antipirina, bisfenol A, cafeína, metoprolol y testosterona. Los tratamientos aplicados fueron ozonación fotocatalítica con radiación ultravioleta cercana al visible (UV-A) empleando lámparas de luz negra como fuentes de radiación y distintos catalizadores de hierro tales como el Fe(III) en disolución acuosa y magnetita (Fe_3O_4) en suspensión. Además, para poder razones comparativas, la mezcla de CEs en la matriz sintética también fue sometida a tratamientos de fotólisis con radiación UV-A (con las mismas lámparas de luz negra) y ozonación simple tanto al pH natural del agua (pH 7) como a pH ácido (pH 3), por la presencia de Fe(III).

Tras los resultados obtenidos se puede afirmar que los procesos en los que interviene el ozono son aquellos en los que se alcanza la eliminación total de los CEs en la mezcla estudiada aunque, dependiendo del tipo de tratamiento, se necesitará mayor o menor tiempo en alcanzar la conversión total de aquellos. Sin embargo, los mejores rendimientos se obtienen para el proceso de ozonación simple en condiciones ácidas (pH 3).

Con respecto a los resultados observados al añadir los catalizadores de hierro, se deduce que los mismos inhiben ligeramente la degradación de los compuestos. Sin embargo, en cuanto a la eliminación de materia orgánica medida tanto como carbono orgánico total (COT) y como demanda química de oxígeno (DQO), se alcanzan mayores conversiones en el proceso de ozonación fotocatalítica homogénea con Fe(III), en los que se elimina hasta el 81% de COT y 88% de DQO, que en el proceso de ozonación simple, en el que al final del tratamiento se eliminan únicamente el 23% y 29% de COT y DQO, respectivamente.

En este estudio también se ha utilizado el parámetro R_{CT} , que relaciona las concentraciones de radicales hidroxilo y de ozono, para predecir teóricamente cómo sería la degradación de los distintos CEs seleccionados en el proceso de ozonación fotocatalítica homogénea, pues fue con este proceso cuando se obtuvieron los mejores resultados en cuanto a degradación tanto de los contaminantes seleccionados como de materia orgánica presente en el medio.

Tras los tratamientos realizados, se evaluó la toxicidad del efluente final frente a la especie acuática *Daphnia Magna*, resultando ser tóxico únicamente cuando se aplicó la ozonación fotocatalítica y Fe(III) como catalizador. La toxicidad observada, no obstante, se debió a la formación de ferrioxalato en dicho proceso, que resulta tóxico para esta especie en concreto. En el caso de la ozonación simple, se observa que se reduce significativamente la toxicidad del agua tratada.

En el *Capítulo 5*, se estudia la eliminación de una mezcla de nueve de los compuestos seleccionados: acetaminofeno, antipirina, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, hidroclorotiazida, ketorolaco, metoprolol y sulfametoxazol, que fueron añadidos a un agua residual urbana real. Concretamente, se añadieron a una muestra del efluente del sedimentador primario de la EDAR de Badajoz para estudiar su eliminación a través de una primera etapa de tratamiento biológico aerobio convencional mediante lodos activados y, posteriormente, a distintos POAs en los que se combina ozono, radiación UV-A de lámparas de luz negra y catalizadores de hierro (Fe(III) o magnetita).

Durante el proceso de oxidación biológica, únicamente desaparecen los contaminantes acetaminofeno y cafeína. Los compuestos metoprolol, sulfametoxazol e hidroclorotiazida se eliminan parcialmente y el resto de compuestos parecen mostrarse inalterables al tratamiento.

Al aplicar posteriormente los procesos químicos, en alguno de ellos en los se emplea ozono, los restantes contaminantes presentes desaparecen en menos de 10 min. En el caso de los procesos de ozonación fotocatalítica, con cualquiera de los catalizadores de hierro se alcanzan mayores porcentajes de mineralización (alrededor del 35%) que en el caso del tratamiento con ozono solo en el que después de 30 min de reacción se alcanza un 13 % de mineralización.

Con respecto a la biodegradabilidad, ésta aumenta en un 50% tras someterse el agua al tratamiento biológico y se incrementa por encima de un 150% tras los procesos de ozonación. Tanto el agua sin tratar como los efluentes después de los tratamientos aplicados no son tóxicos frente al crustáceo *Daphnia Magna*, a excepción del efluente obtenido tras someterse al tratamiento de ozonación fotocatalítica homogénea con

Fe(III), en el que se forman especies de ferrioxalato, tóxicas para este organismo.

La información obtenida a través de la cinética estudiada permitió conocer que los compuestos contaminantes, a la concentración que normalmente tienen en el agua residual urbana, son eliminados principalmente a través de la oxidación por radicales libres, es decir, por POAs.

En el siguiente capítulo, el *Capítulo 6*, se realiza el estudio inverso al capítulo anterior sobre los tratamientos secuenciales para la misma mezcla de contaminantes añadidos al agua residual de idéntica procedencia. Así, en este capítulo se estudia la degradación de los CEs cuando se aplican los POAs como tratamientos previos al tratamiento biológico con fangos activos.

Al aplicar cualquiera de los POAs estudiados se logra eliminar los compuestos farmacéuticos en una hora de reacción. En cuanto a la eliminación de materia orgánica expresada como COT, la efectividad de estos tratamientos no es tan buena, ya que este parámetro disminuye muy ligeramente, entre un 3,4 y 6 %, durante el tiempo de reacción.

Los resultados obtenidos de los procesos químicos estudiados, aconsejan la aplicación de la ozonación simple como etapa previa al tratamiento biológico, ya que con este pretratamiento aumenta la biodegradabilidad del efluente favoreciendo así la eliminación de la materia orgánica, lo que permite reducir los tiempos de retención hidráulica del proceso biológico.

En este capítulo también se realiza una comparativa entre la aplicación de los POAs como tratamiento previo y como tratamiento posterior al aerobio convencional (comparación de los resultados de este capítulo y el anterior) concluyéndose que la decisión final dependerá de la caracterización y del contenido en CEs del agua residual a tratar.

En el *Capítulo 7*, al igual que en el *Capítulo 5*, se estudia la eliminación de la misma mezcla de CEs del efluente primario de EDAR tras diversos tratamientos secuenciales biológico aerobio-químico, con la novedad de utilizar en los procesos fotoquímicos aplicados radiación

natural proveniente del Sol. Así, además de estudiar el efecto de los catalizadores de hierro ya utilizados con luz negra, se ensaya la efectividad del fotocatalizador por excelencia: el dióxido de titanio (TiO₂-P25).

La degradación de los CEs (suma de las concentraciones de los contaminantes emergentes considerados) en la ozonación fotocatalítica con TiO₂ fue mayor del 80%, no siendo completamente eliminados de las aguas residuales.

Los sistemas que consiguen eliminar en su totalidad a los CEs fueron la ozonación fotocatalítica con Fe(III) y la ozonación simple, alcanzándose una mayor mineralización en la primera (41,3%) con respecto a la alcanzada en la segunda (34 %).

En cuanto a los ensayos de toxicidad de los efluentes frente a *Daphnia Magna*, los resultados obtenidos indican que ninguno de los tratamientos estudiados produce inhibición alguna al crecimiento del crustáceo.

Finalmente, se realizó un análisis económico sobre costes de operación para comparar la efectividad de los procesos estudiados.

2. INTRODUCCIÓN



El agua dulce es un recurso esencial para los seres vivos, formando parte fundamental de los mismos. Así, en los humanos el 65% del cuerpo está constituido por agua. Los seres vivos toman el agua para realizar funciones vitales por lo que sin ella no habría vida.

El planeta Tierra es conocido como “Planeta azul” debido al color que se observa en el espacio tanto por el agua contenida en la atmósfera como por las grandes extensiones de la misma en el planeta (hidrosfera). Aproximadamente un 71 % del planeta es agua, encontrándose ésta en distintos estados. La gran mayoría del agua de la Tierra se encuentra formando los océanos y es esencial para poder amortiguar los cambios de temperatura que se darían tanto en las distintas estaciones del año como entre el día y la noche.

Del total del agua presente en el planeta, un 3% es agua dulce y únicamente un 0,003% puede considerarse como agua dulce utilizable (Figura 2.1). Aún así, aunque el porcentaje es bajo, toma una extensión de unos 200000 km² en la superficie de la tierra, alcanzando un volumen estimado de 39000 billones de litros (Shiklomanov, 1999). Esta extensión sería suficiente si estuviera repartida uniformemente por todo el planeta siendo accesible para la totalidad de la población mundial. Sin embargo no ocurre así.

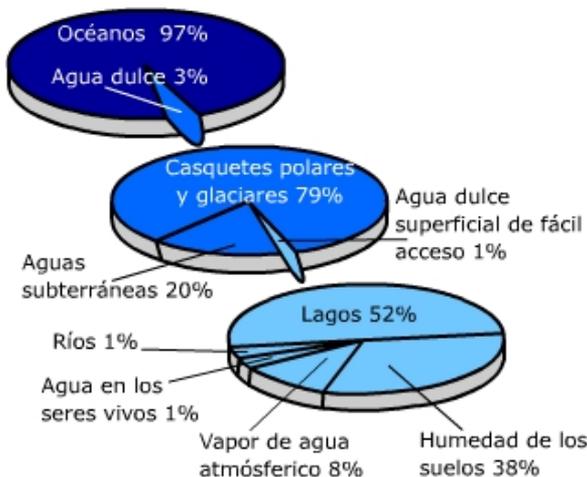


Figura 2.1. Distribución del agua en la Tierra. (Lean y Hinrichsen, 1994).

En la *Figura 2.2* se pone de manifiesto la mala distribución del agua en el mundo al escasear en continentes más poblados o abundar en países húmedos en los que la población es menor. En los países desarrollados el consumo medio *per cápita* de agua es de aproximadamente 100 L al día, mientras que en los países en vías de desarrollo el consumo medio diario es de unos escasos 20 L al día.

La población mundial está en crecimiento: a lo largo del siglo XX se triplicó. Si a este hecho se le añade que debido al desarrollo industrial y agrícola el consumo de agua está aumentando también considerablemente (se ha multiplicado por nueve en el mismo período (Blanco y col., 2009)), puede llegar a ser motivo de enfrentamientos entre países en un futuro no muy lejano. Debido a que se extrae en una mayor proporción en un tiempo menor al que tarda en renovarse a través de su ciclo hidrológico (mediante la evaporación de los ríos, mares, etc., las precipitaciones atmosféricas y otros fenómenos físicos, *ver Figura 2.3*). El agua, por tanto, se ha convertido en un bien limitado y escaso.

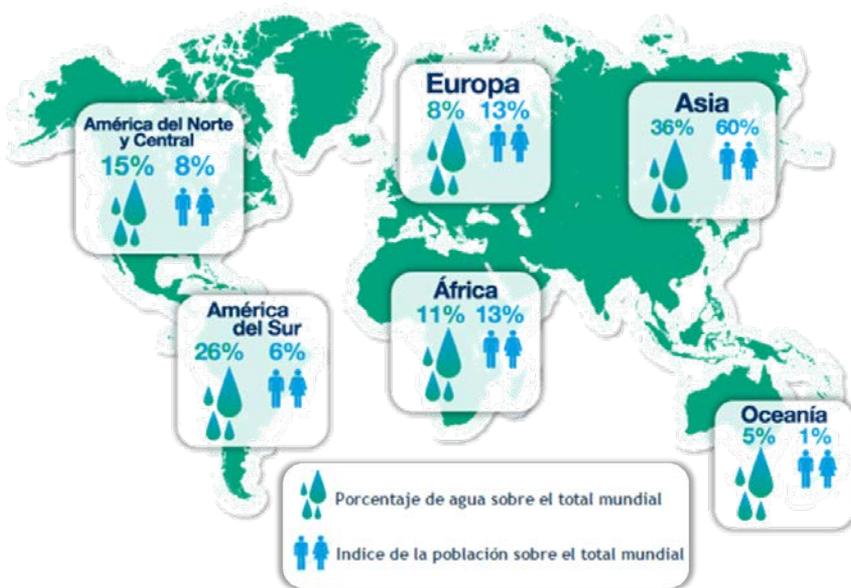


Figura 2.2. Disponibilidad de recursos hídricos en el mundo. Fuente: UNESCO y Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de las Naciones Unidas (http://www.aysa.com.ar/index.php?id_contenido=323&id_seccion=0).

Como consecuencia también del crecimiento poblacional, del crecimiento del consumo desmedido de agua y, en ocasiones, del despilfarro de la misma debido también a la contaminación provocada por la acción del hombre al emplearla en distintos sectores, está empezando a disminuir la cantidad de agua dulce de calidad utilizable (ver Figura 2.4). Ello provoca una alteración del medio hídrico reduciendo así la capacidad natural de autodepuración del mismo. La UNESCO ha estimado que para el año 2030 aumentará la demanda de agua en todo el mundo de forma que ésta superará la disponibilidad existente de este recurso. Conforme aumenta la población, aumentan las necesidades hídricas por la transformación y producción de alimentos, usos agrícolas, industriales, producción de energía, uso doméstico, de recreo, turismo, etc. Debido a estos usos del agua, se estima que aproximadamente se descargan más de 500 millones de toneladas de aguas residuales de origen industrial en todo el mundo, contaminando los ríos, lagos, mares y océanos con diversas sustancias como detergentes, disolventes, grasas y aceites, metales pesados, etc.



Figura 2.3. Ciclo de renovación del agua en nuestro planeta
(https://www.aguasdecima.cl/?page_id=88).

Para poder garantizar el uso y disfrute del agua dulce con una calidad aceptable, tiene que plantearse una correcta gestión y aprovechamiento del suministro de agua. Asimismo debe procurarse una

protección para los sistemas hídricos tanto ante las inclemencias ambientales (inundaciones y sequías) como ante el impacto producido por el hombre al descargar las aguas residuales al medioambiente.

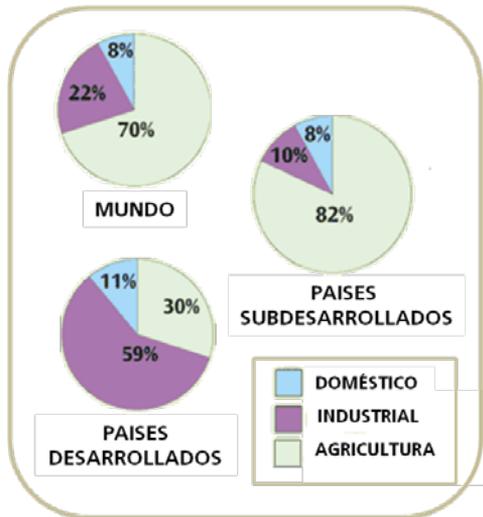


Figura 2.4. Uso del agua por sectores en el mundo (www.unesco.org/water/wwap/facts_figures/water_industry.shtml).

Ante este problema, entre los países de la Unión Europea (UE) se establecieron una serie de directrices en la Directiva Marco del Agua (2000/60/CE, octubre 2000 y modificada posteriormente mediante la Directiva 2008/105/CE y más recientemente por la Directiva 2013/39/UE) cuyo objetivo principal es la preservación del estado ecológico del agua manteniendo los sistemas acuáticos “seguros y saludables”. Los objetivos definidos en este marco legislativo son:

- Proteger y aumentar la disponibilidad del agua previniendo el deterioro adicional de la misma.
- Promover el uso sostenible del agua.
- Aumentar la protección y mejora del ambiente acuático, con medidas específicas para la gradual disminución de las descargas.
- Garantizar la progresiva disminución de la contaminación del agua subterránea
- Contribuir a la atenuación de los efectos de inundaciones y sequías.

En el artículo 16 de la Directiva 2000/60/CE se priorizan una serie de sustancias contaminantes las cuales aparecen listadas como “Sustancias Prioritarias” (SP). Entre ellas se incluyen distintos contaminantes de origen principalmente industrial como plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales pesados, etc., que se encuentran en concentraciones preocupantes en las masas de agua amenazando tanto al hábitat y biodiversidad del medioambiente como a la salud humana. Periódicamente este listado se somete a revisiones para actualizarlo con las sustancias nuevas identificadas como SP. La última revisión se realizó en 2013 con la Directiva 2013/36/UE listándose un total de 45 SP.

Además de estos contaminantes prioritarios, en las últimas décadas se han ido descubriendo y estudiando una serie de contaminantes de naturaleza orgánica, que debido a su baja concentración no se habían detectado hasta el momento, ya que las técnicas analíticas no eran lo suficientemente avanzadas o simplemente no se les había dado la importancia necesaria al no conocerse los efectos negativos que puedan causar al medioambiente (Petrović y col., 2003). Este nuevo grupo de sustancias se conoce con el nombre de “Contaminantes Emergentes” (CEs) y entre ellos se encuentran sustancias biológicamente activas de uso diario tanto industrial como doméstico, tales como compuestos farmacéuticos, pesticidas, productos de higiene personal, drogas ilegales, aditivos, etc. En la *Tabla 2.1* se muestran varios ejemplos de CEs identificados en el medioambiente acuático.

Algunos de estos compuestos son persistentes y acumulables y casi inalterables frente a los tratamientos convencionales de depuración de aguas. Otros, que no son tan persistentes, se consideran también dentro de este grupo ya que el gran consumo y su constante descarga al medioambiente pueden provocar daños a los seres vivos. Hasta el momento no existe una regulación específica sobre los CEs aunque en los últimos años se está tomando una mayor conciencia sobre los mismos y se está planteando legislar su control y eliminación de las aguas residuales.

En varios estudios se ha detectado que la bioacumulación de estos compuestos y sus metabolitos alteran los ecosistemas tanto acuáticos como terrestres, provocando problemas para los organismos vivos tales como

resistencia biológica a los antibióticos, disrupción endocrina, mutaciones genéticas, etc, entre otros efectos ecológicos.

Tabla 2.1. Ejemplos de distintos tipos de CEs encontrados en el medioambiente.

Tipo	Ejemplo
Antibióticos de uso veterinario y humano	Doxiciclina, sulfatizol, norfloxacin, eritromicina, carbadox,...
Drogas con receta	Metformina, ranitidina, gemfibrozil, ...
Fármacos sin receta	Ibuprofeno, cafeína, acetaminofeno, ...
Insecticidas	Dieldrin, diazinon, carbaryl, ...
Plastificantes	Dietilftalato, trifenil fosfato, ...
Detergentes	Nonilfenol, octilfenol, ...
Retardantes de llama	PBDEs, tetrabromo bisfenol A, ...
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	Naftaleno, antraceno, fluoroanteno, ...
Antioxidantes	BHA, BHT, 2,6-di-tert-Butyl-p-benzoquinona,...
Otros	Fenol, acetofenona, triclosan,...

Muchos de estos contaminantes han sido detectados en efluentes de aguas residuales urbanas, ríos, lagos e incluso se han llegado a detectar en aguas potables de consumo humano (Kim y col., 2007; Kasprzyk-Hordern y col., 2009; Hazelton y col., 2013). Existen distintas vías de introducción de estos contaminantes en el medioambiente. Como puede observarse en la *Figura 2.5*, los contaminantes pueden proceder tanto del uso doméstico como del industrial y del agrícola y ganadero, descargándose a la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) o directamente a los ríos donde también se descargan las aguas tratadas de las EDARs. Asimismo, pueden introducirse en las aguas subterráneas a través de la lixiviación de los vertidos o de las filtraciones de las aguas superficiales.

En el mismo artículo 16 de la directiva Marco del Agua citado anteriormente, también se pone de manifiesto la necesidad de establecer una serie de pautas y acciones para evitar la inclusión de estos contaminantes al medio hídrico. Una de las acciones es la aplicación de tratamientos adecuados a las aguas residuales descargadas a la naturaleza

para minimizar al máximo la contaminación de estas sustancias o grupos de sustancias.

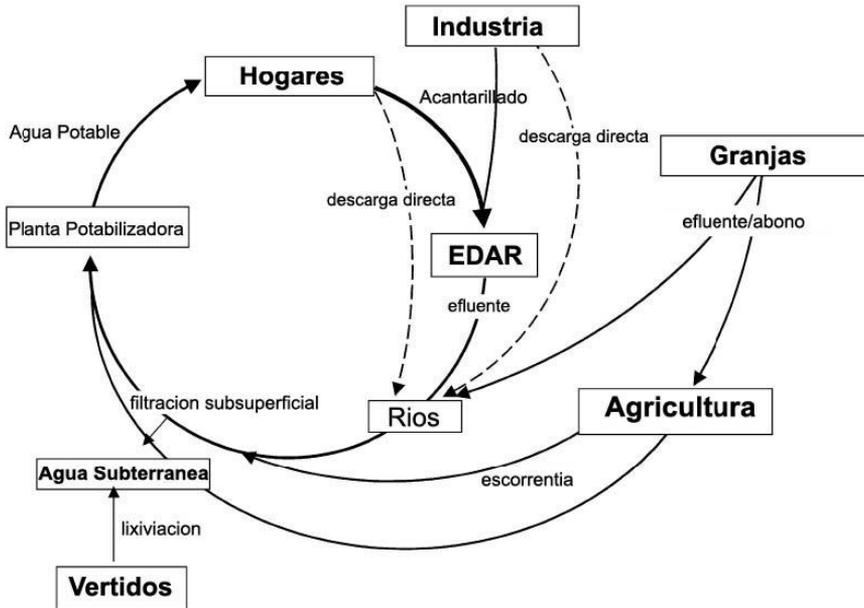


Figura 2.5. Distintas rutas de origen y descarga de contaminantes al medioambiente (adaptada de Petrović y col., 2003).

2.1. TRATAMIENTOS PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

Los contaminantes presentes en las aguas desechadas pueden ser tratados en las EDARs a través de procesos físicos, biológicos y/o químicos combinados de tal forma que se pueda alcanzar la calidad deseada del agua tratada (Ramalho, 1996).

Generalmente, las EDARs comprenden distintas etapas (*Figura 2.6*) de *pretratamiento* físico, en la que se retiran los sólidos más gruesos a través de rejillas o tamices de distintos tamaños y también se pueden retirar las grasas y sólidos de menor tamaño a través de desarenadores y desengrasadores; seguidamente el agua pasa a un *tratamiento primario* en el que a través de procesos de coagulación y/o floculación se separa la materia que está en suspensión. Tras la decantación se somete al agua a un *tratamiento secundario* o biológico mediante microorganismos que pueden

ser aerobios o anaerobios. Finalmente, si se requiere una mayor calidad del efluente final, éste puede someterse a un *tratamiento terciario*, de tipo físico-químico, biológico o químico avanzado (ver *Tabla 2.2*). Los tratamientos avanzados pueden emplearse también como etapa previa al biológico ya que se pueden generar compuestos más biodegradables.

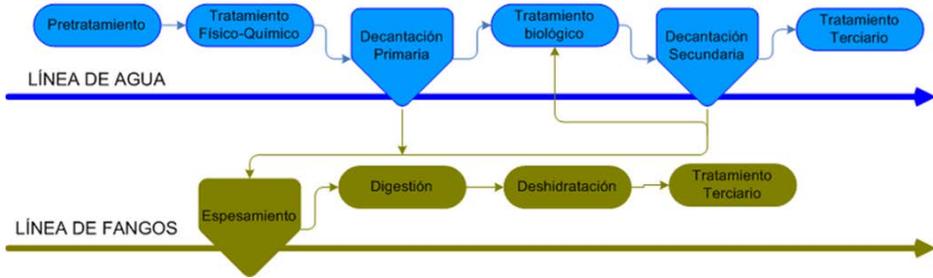


Figura 2.6. Esquema de las etapas de una EDAR convencional.

Tabla 2.2. Ejemplos de distintos tipos de tratamientos terciarios.

Tipo de tratamiento	Ejemplos
Físico-químico	Adsorción sobre carbón activo granulado Oxidación: - Cloración - Ozonación
Tratamientos avanzados	Fotólisis con radiación UV (natural y artificial) Intercambio iónico Filtración mediante membranas (biológicas o no biológicas) Procesos de Oxidación Avanzados (POAs) - Fenton - FotoFenton - O_3/H_2O_2 - O_3/UV - O_3/TiO_2 - UV/Catálisis - Oxidación húmeda - Oxidación húmeda supercrítica - Oxidación electroquímica - Complejo ferrioxalato

Para el caso de aguas residuales de origen industrial, en el que el efluente pueda tener una contaminación mucho mayor que la que pueda ser tratada en una EDAR o que contengan contaminantes refractarios a los tratamientos convencionales, se requiere la implantación de procesos de depuración específicos para las características del agua residual antes de ser descargada en la EDAR, buscando siempre el método más efectivo en cuanto a nivel exigido de depuración y coste económico.

Los procesos para tratar las aguas residuales industriales se pueden clasificar en procesos no destructivos, o de separación, y procesos destructivos (incineración, oxidación química, reducción catalítica, degradación biológica, entre otros).

2.1.1. Tratamiento biológico

Los tratamientos biológicos son aquellos en los que se emplean microorganismos vivos, siendo las bacterias los principales organismos que se encargan de la oxidación-reducción de los contaminantes. Este tipo de tratamiento se caracteriza por su gran versatilidad al poder tratar diferentes tipos de aguas según su contaminación empleando distintos tipos de cultivos microbianos. Asimismo, su bajo coste de aplicación lo hace atractivo.

El metabolismo microbiano es un proceso en el cual los microorganismos obtienen energía a través de reacciones redox. En función del aceptor de electrones se puede distinguir la *respiración aerobia* en la que los organismos emplean oxígeno para transformar la materia orgánica en biomasa y CO_2 ; la *digestión anaerobia* en la que en ausencia de oxígeno se degrada la materia orgánica en CH_4 , CO_2 y H_2O a través de tres pasos básicos (hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis); y la *fermentación* si se trata de un compuesto orgánico (Chan y col., 2009).

En líneas generales los procesos anaeróbicos suelen emplearse para el tratamiento de aguas residuales industriales con alta carga contaminante, mientras que los tratamientos aerobios se aplican en aguas con menor carga contaminante (valores de demanda química de oxígeno, DQO, inferiores a

1g·L⁻¹) (Chan y col., 2009). En la *Tabla 2.3* se muestra una comparativa entre ambos procesos.

Tabla 2.3. Comparación entre procesos biológicos aerobios y anaerobios (Grady y col., 1999)

Característica	Proceso aerobio	Proceso anaerobio
Eficiencia en la eliminación de compuestos orgánicos	Alta	Alta
Calidad del efluente	Excelente	De moderada a baja
Carga orgánica	Moderada	Alta
Producción de fangos	Alta	Baja
Requerimiento de nutrientes	Alto	Bajo
Requerimiento de alcalinidad	Bajo	Alto para ciertas aguas residuales industriales
Requerimiento de energía	Alto	De bajo a moderado
Sensibilidad a la temperatura	Baja	Alta
Tiempo de puesta en marcha	2-4 semanas	2-4 meses
Olor	Bajo	Problemas potenciales de olor
Recuperación de energía y nutrientes	No	Sí
Modalidad de tratamiento	Total	Esencialmente como pretratamiento

a) Tratamiento biológico anaerobio

La actividad microbiana producida en este proceso tiene lugar en varias etapas, siendo en la primera donde la materia orgánica de estructura compleja (proteínas, carbohidratos, grasas) se hidroliza con la intervención de enzimas digestivas extracelulares de las bacterias hidrolíticas, transformándose en moléculas orgánicas más simples (azúcares, aminoácidos, alcoholes, ácidos grasos). Estas moléculas, a su vez, son bioxidadas descomponiéndose en compuestos orgánicos de cadena corta, tales como los ácidos acético, fórmico, propiónico, etc. Estos compuestos de bajo peso molecular sirven de alimento a las bacterias acetogénicas produciendo acetato, hidrógeno y dióxido de carbono. Finalmente, las bacterias metanogénicas transforman el acetato en metano y CO₂ o también

reducen el CO₂ a metano. Además del metano y el dióxido de carbono, puede generarse sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y trazas de hidrógeno, entre otros componentes. En la *Figura 2.7* se esquematizan las etapas seguidas en este proceso de digestión bacteriana de la materia orgánica.

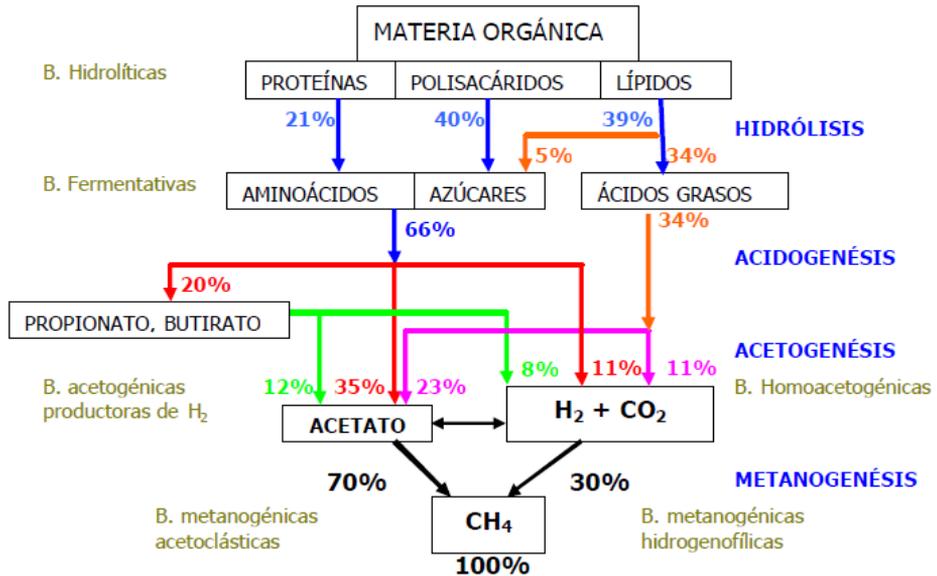


Figura 2.7. Esquema básico de las distintas etapas de la actividad microbiana de la digestión anaerobia (van Haandel y Letting, 1994; Madigan y col., 1997)

b) Tratamiento biológico aerobio

Las EDARs generalmente suelen emplear como tratamiento secundario procesos biológicos aerobios mediante fangos activos, debido a su menor coste y mayor rendimiento en depurar la materia orgánica. Sin embargo, para sustancias refractarias que pueden incluso encontrarse en concentraciones elevadas, resultan procesos lentos en cuanto a la degradación de las mismas.

Básicamente la etapa de tratamiento biológico de aguas residuales contempla tres operaciones: oxidación biológica, separación y recirculación de lodos. La primera etapa consiste en dispersar el cultivo microbiano aerobio en el efluente a tratar, donde la materia orgánica en suspensión y coloidal son adsorbidas y aglomeradas en flóculos para su descomposición a través del metabolismo microbiano. Las condiciones aerobias del medio se

aportan mediante difusores o aireadores mecánicos, que además mantienen la suspensión en condiciones próximas a la condición ideal de mezcla perfecta.

Una vez alcanzado el grado de depuración deseado, los microorganismos en forma de flóculos se decantan para separarlos del agua residual tratada, recirculando parte del fango separado para mantener constante la concentración de microorganismos en el proceso aeróbico. El sobrenadante, según las características de la planta de tratamiento y el nivel de depuración alcanzado, puede verterse al cauce receptor o bien someterse a un tratamiento terciario, como se comentó anteriormente.

Las principales modos de eliminación de compuestos orgánicos mediante el proceso de lodos activados pueden ser abióticos, como la adsorción en la superficie del fango activo, la isomerización/epimerización o la degradación hidrolítica; y bióticos, de transformación o degradación de los compuestos y/o mediante volatilización por arrastre a través del aire burbujeado (Radjenović y col., 2009).

En varios estudios se ha comprobado que los compuestos farmacéuticos a través de interacciones hidrofóbicas de los grupos alifáticos y aromáticos pueden absorberse en la estructura lipídica de las bacterias que conforman el fango. También puede darse la adsorción mediante interacciones electrostáticas entre grupos cargados positivamente, como pueden ser los grupos aminos, y la parte exterior celular de las bacterias cargadas negativamente (*Figura 2.8*). Otra forma de interaccionar estos compuestos en los tratamientos biológicos puede ser mediante uniones químicas con ácidos nucleicos y proteínas de las bacterias (Meakins y col., 1994). Además de lo comentado, en la adsorción pueden intervenir otros mecanismos de reacción tales como interacciones entre enlaces de hidrógeno, intercambio iónico o mediante la formación de complejos en la superficie del adsorbato (Tolls, 2001).

En líneas generales, cuanto más hidrofóbico es un compuesto más tiende a adsorberse sobre la fase sólida, y al contrario, cuanto más hidrofílico es un compuesto más tenderá a permanecer en la fase acuosa sin adsorberse (Jones y col., 2005). De esta manera se puede establecer la siguiente regla en base al coeficiente de partición octanol-agua, K_{ow} :

- $\text{Log } K_{ow} < 2.5$: Compuesto muy hidrofílico, bajo poder de adsorción
- $2,5 < \text{Log } K_{ow} < 4.0$: Compuesto hidrofílico, poder medio de adsorción
- $\text{Log } K_{ow} > 4.0$ Compuesto hidrofóbico, alto poder de adsorción

Con el valor de $\text{Log } K_{ow}$ se puede predecir, *a priori*, la potencial intensidad de la adsorción de estos contaminantes en el fango activo.

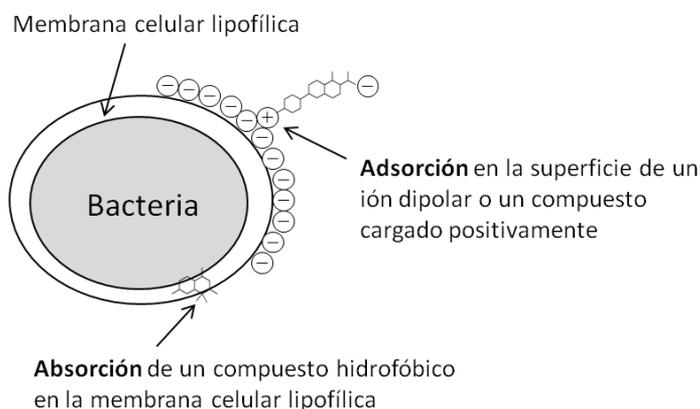


Figura 2.8. Mecanismo de absorción y adsorción de microcontaminantes en bacterias (adaptado de Larsen y col., 2004)

2.1.2. Tratamiento Químico. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

En muchas EDARs debido a que las características del efluente secundario no presentan la calidad exigida por tener un grado de contaminación mayor al requerido para verter al cauce o bien porque se desea un mayor grado de depuración, es necesario aplicar un tratamiento terciario.

En la *Tabla 2.2* se mostraron varios ejemplos de estos tratamientos, aunque en ocasiones en lugar de emplearse como tratamiento terciario pueden llevarse a cabo como una etapa previa al tratamiento biológico para alcanzar mejores niveles de depuración. Este puede ser el caso de aguas

residuales con un alto contenido en materia orgánica no biodegradable, como las aguas residuales de origen industrial, pudiendo convertir a través de estos procesos las sustancias orgánicas más complejas en otras más fácilmente biodegradables por los microorganismos (Scott y Ollis, 1995).

Los POAs son procesos en los que se generan especies altamente oxidantes (radicales libres como OH^\cdot , O_2^\cdot , HO_2^\cdot) capaces de degradar una gran cantidad de sustancias contaminantes (Glaze y col., 1987). El oxidante con mayor potencial de oxidación es el flúor seguido del radical hidroxilo (ver *Tabla 2.4*) el cual tiene un carácter menos selectivo lo que confiere un mayor interés a su generación al poder reaccionar con una gran variedad de compuestos recalcitrantes a través de reacciones con constantes cinéticas elevadas del orden de 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Arslan-Alaton, 2003; Wiszniowski y col., 2006; Zaviska y col., 2009). Hay que tener en cuenta que existen ciertas sustancias presentes generalmente en las aguas naturales tales como los iones CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y ácidos húmicos que pueden reaccionar con estos radicales libres (Gogate y Pandit, 2004).

Tabla 2.4. Potencial redox de los principales agentes oxidantes (Legrini y col. 1993)

Especie Oxidante	Potencial de Oxidación E^0 (V, 25 °C)
Flúor	2,87 (3,06)
Radical hidroxilo	2,86 (2,80)
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,77
Radical hidroperóxido	1,70
Cloro	1,36
Permanganato	1,24
Oxígeno molecular	1,23

En función de la presencia o ausencia de radiación los POAs pueden clasificarse en procesos fotoquímicos o no fotoquímicos (ver *Tabla 2.5*). Además, estos tratamientos pueden combinarse entre ellos para alcanzar una mayor velocidad de reacción y mejores rendimientos en cuanto a depuración. El inconveniente que presentan estos procesos es el alto coste que conlleva el empleo de alguno de estos reactivos oxidantes así como la

generación de otros con el elevado consumo energético proveniente principalmente del uso de lámparas. Por este motivo, la fotocatalisis solar está tomando una mayor relevancia ya que se ahorra en el coste energético de las lámparas al usar el sol como recurso natural en el que Extremadura presenta anualmente altos índices de radiación.

Tabla 2.5. Clasificación de los POAs en función de la implicación de un proceso fotoquímico (Domènech, 2001)

Proceso fotoquímico	Proceso no fotoquímico
Oxidación en el agua sub- y supercrítica	Oxidación electroquímica
Fotocatálisis heterogénea	Ozonación catalítica
Foto-Fenton y relacionadas	Fenton y relacionadas
Ozonación fotolítica (UV/O ₃)	Ozonación con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)
UV/H ₂ O ₂	Plasma no térmico
UV de vacío (UVV)	Descarga eléctrica - Ultrasonido

A continuación se van a detallar los aspectos teóricos más relevantes de los procesos químicos empleados en este trabajo de investigación para la degradación de CE's en aguas residuales: ozonación simple y tratamientos de fotólisis con radiación natural y artificial, fotocatalisis homogénea y heterogénea con radiación natural y artificial así como la combinación de las anteriores con ozono.

a) Degradación de contaminantes emergentes mediante ozonación simple.

El ozono es un compuesto con un gran poder oxidante (ver *Tabla 2.4*) capaz de reaccionar tanto con contaminantes orgánicos como inorgánicos, si bien tiene el inconveniente de su baja solubilidad en agua. La reacción con contaminantes puede producirse a través de dos vías, directa e indirecta. La vía directa es la reacción entre el propio ozono y los compuestos en disolución. Esta vía se favorece a bajo pH y se trata de una reacción selectiva con determinadas sustancias orgánicas. La vía indirecta se corresponde con la reacción producida por la generación de diversos

radicales libres, especialmente el radical hidroxilo, que se forma en reacciones de descomposición de ozono en el agua favoreciéndose a pH alcalino (Staehelin y Hoigné, 1982). Como se ha indicado, destaca fundamentalmente la formación del radical OH^\cdot que tiene un poder oxidante mayor que el del ozono.

El pH del medio, la presencia de otro tipo de sustancias orgánicas y/o inorgánicas así como la concentración de los contaminantes van a condicionar el tipo de vía de reacción con dicho oxidante, si bien las dos se pueden desarrollar simultáneamente (Beltrán, 2004). En la *Figura 2.9* se muestra un esquema de la reacción de materia orgánica en agua cuando se añade ozono como oxidante.

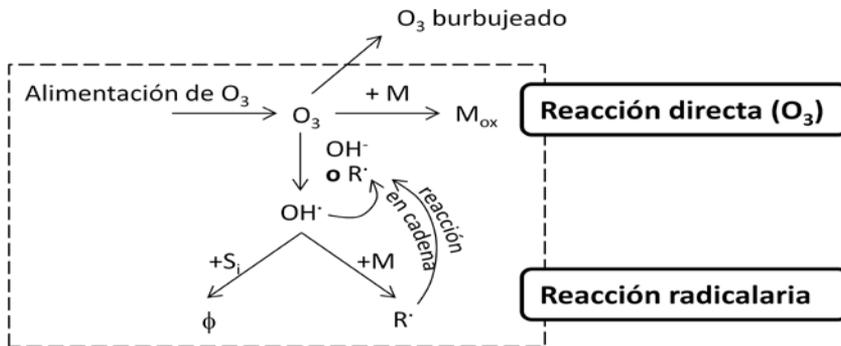


Figura 2.9. Esquema de las reacciones de ozono con materia orgánica en agua, adaptada de Hoigné y Bader (1983). Siendo: M, soluto;

M_{ox} , soluto oxidado; S_i , sustrato inhibidor i ; ϕ , producto que no cataliza la descomposición de ozono; R^\cdot , radical libre que cataliza la descomposición de ozono.

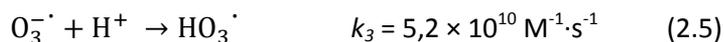
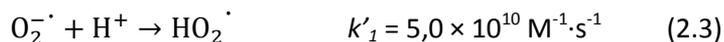
La reacción mediante los radicales OH^\cdot puede iniciar la oxidación de los compuestos mediante tres tipos de reacciones: la abstracción de H^\cdot , la adición de OH^\cdot o bien por transferencia electrónica.

A continuación se muestra el mecanismo de descomposición de ozono en agua propuesto por Staehelin, Hoigné y Bühler (Beltrán, 2004)

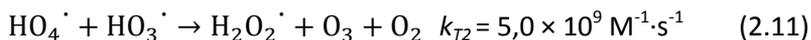
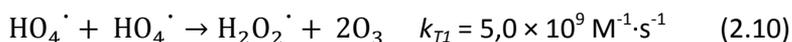
Etapa de iniciación:



Etapas de propagación:



Etapas de terminación:



Debe indicarse que los investigadores que propusieron este mecanismo posteriormente consideraron que la etapa (2.1) conducía a la formación del anión hidroperóxido, es decir, la forma iónica de peróxido de hidrógeno, siendo la reacción entre el ozono y el anión hidroperóxido la verdadera etapa de iniciación del proceso:



Dado que la ozonación es un sistema heterogéneo gas-líquido, ha de considerarse la transferencia de ozono entre las fases gas y líquido, lo cual va a ralentizar la velocidad de reacción si se compara con el proceso en medio homogéneo. Así pues, para establecer la velocidad del proceso debe tenerse en cuenta no solamente la etapa de reacción química producida en el seno del líquido sino también el proceso de transferencia de materia desde la fase gas a la líquida (Danckwerts, 1970; Charpentier, 1981).

El ozono molecular presenta una elevada reactividad ante estructuras con alta densidad electrónica, como pueden ser los dobles

enlaces (p.ej., C=C o C=N), anillos aromáticos, aminas no protonadas, grupos fenólicos, anilinas, olefinas, etc. Sin embargo, ante anillos aromáticos con grupos funcionales carboxílicos y amidas no presenta dicha reactividad (Nakada y col, 2007).

b) Degradación de contaminantes emergentes mediante fotólisis y fotocatalisis UV natural o artificial.

Un gran número de compuestos presentes en el agua pueden transformarse en otros productos por la acción de radiación de distintas longitudes de onda. Este fenómeno se conoce como fotodegradación y puede darse tanto de forma directa como indirecta.

La fuente emisora de radiación puede ser natural (solar) y artificial (lámparas).

La radiación emitida por el Sol que alcanza la superficie terrestre abarca las fracciones de radiación UV, luz visible y la radiación infrarroja tal y como se muestra en la *Figura 2.10*. La radiación UV se divide en tres tipos delimitados según las longitudes de onda de emisión según los efectos que produce: UV-C (100-280 nm), muy energéticas y muy perjudiciales; UV-B (280-315 nm), algo menos energéticas pero igualmente peligrosa y UV-A (315-400 nm), menos energéticas pero capaz de penetrar en la piel. La radiación UV-C es absorbida totalmente por el ozono existente en la estratósfera así como la mayor parte de la fracción UV-B. Sólo una pequeña parte de la UV-B alcanza a la troposfera y a la superficie terrestre, junto con la radiación UV-A, la visible y la infrarroja, que pueden ser dispersadas, reflejadas o absorbidas por las nubes, el polvo, la contaminación atmosférica o la propia tierra, atenuando su incidencia en la superficie terrestre. La radiación interesante para que se produzca la fotodegradación de ciertas sustancias es la radiación UV.

En cuanto a las fuentes artificiales existen diversas lámparas rellenas de gases que emiten en distintas longitudes de onda del espectro, tanto fijas como en un intervalo concreto, según los gases y aditivos que contengan en su interior. En este trabajo se ha empleado una lámpara de luz UV-A conocida como “lámpara de luz negra” cuyo espectro de emisión se muestra

en la *Figura 2.11*. Como puede observarse presenta un pico de emisión a 365 nm.

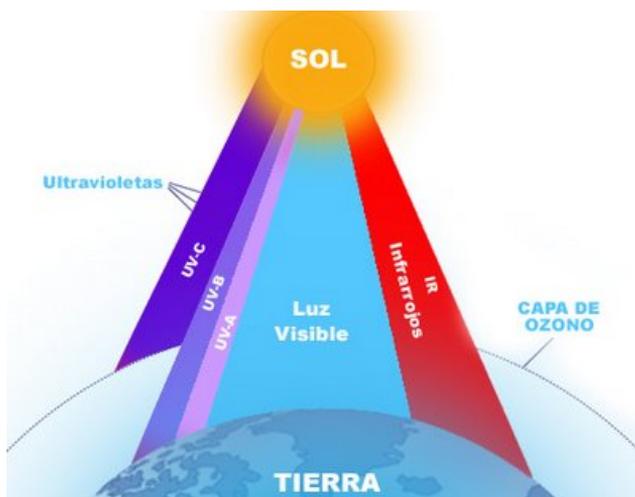


Figura 2.10. Espectro de emisión de radiación solar.

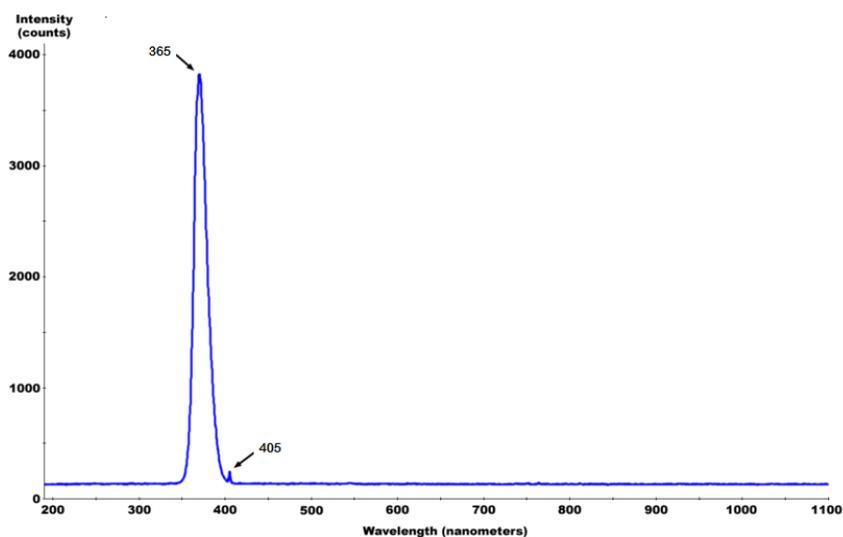


Figura 2.11. Espectro de emisión de radiación de la lámpara de luz negra empleada en este trabajo.

La fotodegradación o fotólisis directa de un compuesto ocurre cuando dicho compuesto absorbe energía en forma de radiación de la fuente emisora alcanzando estados excitados por un tiempo suficiente para

que se produzca una reacción química, cumpliéndose el fenómeno de la Primera ley de la fotoquímica (Avery, 1982). Que se produzca o no esta reacción va a venir condicionado tanto por la velocidad de absorción de la radiación que presente la sustancia así como por el rendimiento cuántico de dicha reacción, relación entre el número de moléculas que reaccionan por el número de fotones absorbidos por unidad de tiempo, y por la estabilidad y simplicidad de los productos de reacción.

Sustancias que se encuentran presentes en un medio natural, podrán degradarse por la incidencia de radiación solar siempre y cuando absorban radiación en el rango de longitudes de onda del espectro solar y presenten un buen rendimiento cuántico de fotodegradación. Pero existen otros condicionantes debidos a factores ambientales como puede ser la presencia de otras sustancias que absorban dicha radiación y puedan o no transmitirla, o generar otro tipo de especies reactivas como pueden ser los radicales libres. A esto se le conoce como fotólisis indirecta. Dichas sustancias pueden favorecer la fotodegradación acelerando el proceso o bien inhibir el mismo.

Algunos estudios han demostrado que ciertas sustancias presentes habitualmente en aguas naturales (ácidos húmicos y fúlvicos, nitritos y nitratos) actúan como fotosensibilizadores originando especies oxidantes reactivas, como pueden ser el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) (Zepp y Cline, 1977), radicales hidroxilos (Zepp y col, 1985; Stangroom y col, 1998) o peróxidos orgánicos (RO^\cdot) (Larson y col, 1981), capaces de oxidar un gran número de compuestos orgánicos, o bien de transferir la energía de la radiación absorbida a otros compuestos cercanos (Zepp y col, 1981; Andreozzi y col., 2003).

Debe mencionarse que la fotólisis con radiación UV presenta unos bajos rendimientos en cuanto a la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua. No obstante, para el caso de contaminantes con un alto coeficiente de extinción molar y elevado rendimiento cuántico puede resultar de interés este tratamiento.

También se puede favorecer el proceso fotoquímico añadiendo sustancias que actúen como catalizadores de la reacción fotolítica, ya que estas sustancias sensibilizadoras van a absorber la energía de los fotones

proporcionando estados electrónicos excitados que al desactivarse van a generar una especie reactiva capaz de provocar la reacción con la materia orgánica presente (Mills y Hunte, 1997).

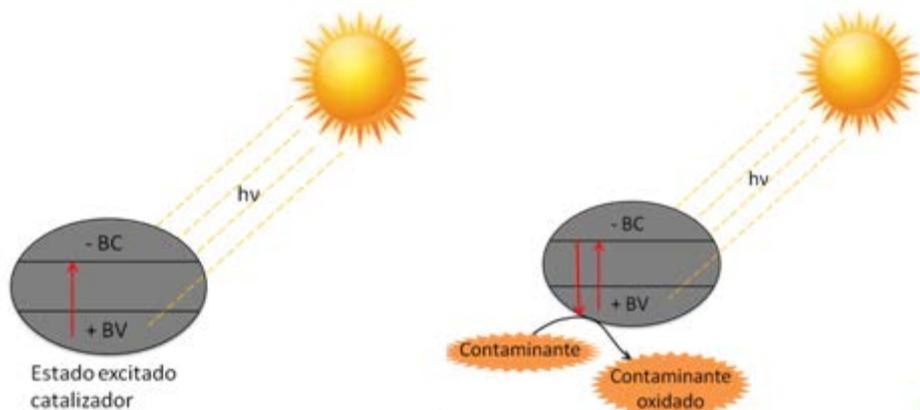


Figura 2.12. Absorción de energía solar por el fotocatalizador y reacción de oxidación producida en el proceso fotocatalítico (BV: Banda de Valencia; BC: Banda de Conducción).

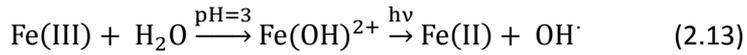
En este trabajo se estudiará el efecto de dos tipos de catalizadores de hierro en distintas fases: una disolución de Fe(III) como catalizador homogéneo y una suspensión de Fe_3O_4 como catalizador en fase heterogénea. También se estudió el efecto del catalizador heterogéneo por excelencia, el dióxido de titanio (TiO_2).

i) Catalizadores de hierro

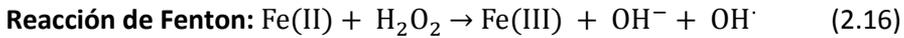
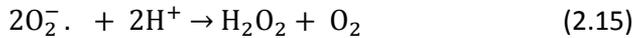
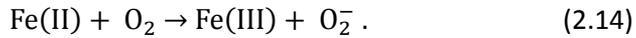
El interés en utilizar los catalizadores de hierro se debe a que se trata de una tecnología limpia e inferior en costes comparados con otros procesos de oxidación avanzados. En bibliografía se recogen numerosos trabajos sobre la aplicación de estos procesos para el tratamiento de aguas residuales (Waite, 2002; Rodríguez y col., 2002, 2009, 2010 y 2011; Sarria y col., 2003; Lan y col., 2011).

Este proceso se fundamenta en la generación de radicales OH^\cdot , altamente oxidantes, debido a la fotorreducción del complejo acuoso $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ en medio ácido (Bates y Uri, 1953; Faust y Hoigné, 1990; Mailhot y col., 2000; Rodríguez y col., 2011) como se muestra en la *reacción (2.13)*.

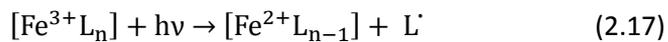
Esta reacción está condicionada fundamentalmente por el pH del medio, entre otros factores.



Los radicales OH^\cdot no sólo se generan a través de la *reacción (2.13)*. Así, a partir del Fe(II) obtenido en dicha reacción se genera el anión superóxido, O_2^- , (*reacción (2.14)*) el cual, mediante la *reacción (2.15)* da lugar a la formación de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , que podría reaccionar con el Fe(II) remanente a través de la conocida como *reacción de Fenton*, *reacción (2.16)*, generando más radicales OH^\cdot .



En algunas ocasiones, el proceso se puede favorecer al formar el catión férrico complejos con algunos ligandos orgánicos (L_n). Al irradiarse en el rango desde UV hasta longitudes de ondas próximas a 550 nm del visible, este complejo puede fotorreducir el Fe(III) a Fe(II) generándose un ligando fotoinducido, cuya deficiencia de carga produzca la reducción de O_2 a O_2^- , tal y como se muestra en las *reacciones (2.17)* y *(2.18)*.

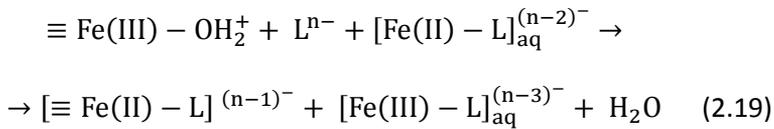


Con respecto a los óxidos de hierro, en la naturaleza se encuentran en distintas formas, como pueden ser la magnetita (Fe_3O_4), la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) o la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En este trabajo se ha estudiado la magnetita como catalizador a pesar de que presenta menor actividad fotocatalítica que el TiO_2 (Rodríguez y col., 2009, 2011). La magnetita presenta características únicas que le hacen destacar respecto del resto de óxidos de hierros (Usman y col., 2012).

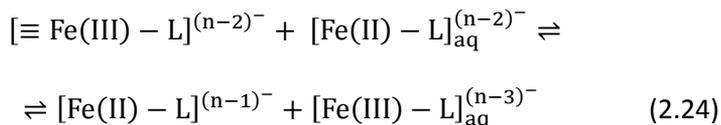
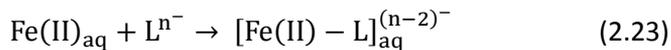
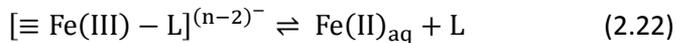
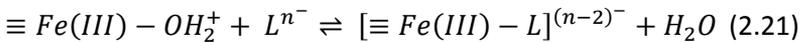
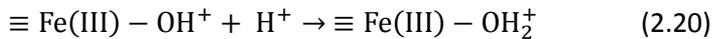
Un aspecto fundamental en el uso de magnetita como catalizador es la generación de radicales OH^\cdot debido a la fotodisolución de Fe(III)

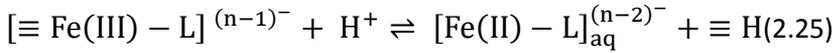
desarrollándose las reacciones 2.13 a 2.16, pero también la fotodisolución de Fe(II) con lo que se desarrollaría la *reacción (2.14)*.

Otro aspecto esencial de este tipo de catalizador es que debido a su naturaleza sólida puede adsorber diversos iones y moléculas que pueden interaccionar con los grupos OH⁻ presentes en su superficie. Asimismo, algunas moléculas pueden favorecer la disolución del óxido en medio acuoso al formar complejos, como puede ser el caso con algunos ácidos orgánicos, según se esquematiza en la *reacción (2.19)*, donde L representa la molécula orgánica que actúa como ligando en la formación de complejos.



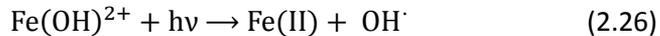
Este proceso puede describirse mediante tres etapas. Una inicial, en la que se forma un complejo en la superficie del óxido debido a la transferencia electroquímica de protones en la interfase líquido-sólido (*reacciones (2.20) y (2.21)*). Tras la formación del complejo superficial, se produce la disolución-reducción del mismo. Esta disolución está favorecida por la existencia de especies de Fe(II), las cuales pueden existir en la propia red del óxido o bien pueden originarse por la reducción de Fe(III) (*reacciones (2.22) y (2.23)*). La *reacción (2.22)* se favorece por la incidencia de radiación UV-A. Finalmente, se produce una disolución del complejo superficial inducida por los complejos disueltos de Fe(II) formados en la *reacción (2.23)*, tal y como se muestra en las *reacciones (2.24) y (2.25)*.





Además de los aspectos mencionados, cabe destacar el carácter magnético de dicho catalizador que le confiere un valor añadido frente a otros catalizadores heterogéneos al ser fácil su separación del medio aprovechando sus propiedades magnéticas.

Cuando se emplean catalizadores de hierro, para favorecer que el metal se encuentre disuelto y no formando precipitados, es importante que el medio esté acidificado a pH 3. En estas condiciones de trabajo (a pH 3), la especie responsable de iniciar la reacción de descomposición con los radicales OH \cdot es el Fe(OH) $^{2+}$ al sufrir la fotólisis tras ser irradiado con las lámparas de luz negra (LN) originando radicales OH \cdot según la *reacción (2.26)*:



Debido, pues a su importancia en este trabajo, se indican, a continuación, datos sobre la caracterización del catalizador comercial (Fe $_3\text{O}_4$) y sus propiedades.

La magnetita es un óxido de hierro mixto, con una estructura de espinela inversa. Su fórmula química es $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, en la que los cationes férricos ocupan tanto las posiciones tetraédricas y octaédricas, mientras que los cationes ferrosos únicamente se encuentran en las posiciones octaédricas.

En la *Tabla 2.6* se exponen las características y propiedades más interesantes de la magnetita. Como se observa en dicha tabla, este sólido presenta una solubilidad bastante baja de modo que para encontrar especies de hierro en disolución el medio deberá tener condiciones extremadamente ácidas.

En relación a la superficie específica y tamaño de poro, puede citarse un trabajo anterior (Fernández, 2011), donde se determinaron la superficie específica y el tamaño de poro de la magnetita empleada, mediante isotermas de adsorción de N $_2$ a 77K y se analizó la estructura cristalina mediante difracción de rayos X. De los resultados obtenidos se concluyó que se trata de un material poco poroso (superficie específica = 25,9 m $^2\cdot\text{g}^{-1}$) y un bajo volumen de poro (0,060 cm $^3\cdot\text{g}^{-1}$). A tenor de los

resultados, no se espera una alta capacidad de adsorción de compuestos orgánicos presentes en disolución acuosa. Por otra parte, en la *Figura 2.13* se muestra el difractograma del óxido de hierro utilizado. En dicha figura se observan los picos característicos de la composición estándar de la magnetita (JCPDS 89-0688).

Tabla 2.6. Propiedades y características de la magnetita (Fe_3O_4), (Samsonov, 1982).

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	Fe_3O_4
Punto de fusión, °C	1583 - 1597
Punto de ebullición, °C	2623
Calor de descomposición, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	605
Sistema cristalino	Cúbico
Forma usual del cristal	Cubos
Densidad, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5,18
Color	Negro
Dureza	5,5
Tipo de magnetismo	Ferrimagnético
Energía libre estándar de formación (ΔG°_f), $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1012,6
Producto de solubilidad, pK_{sp}	35,7

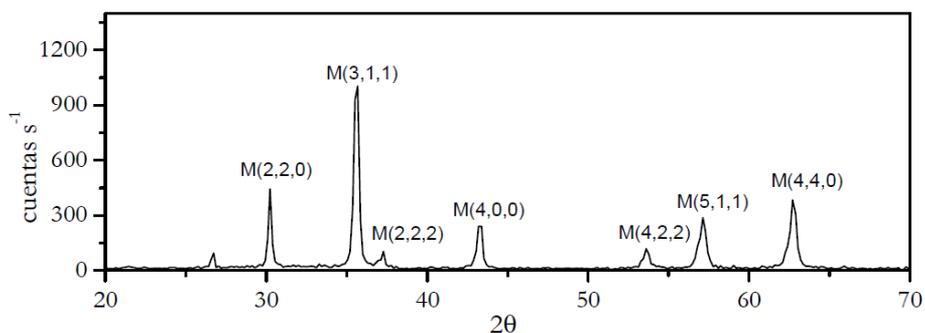


Figura 2.13. Difractograma de rayos X de la magnetita comercial empleada.

ii) Catalizador de TiO_2

El TiO_2 es un semiconductor de banda ancha que puede absorber energía de radiaciones con longitud de onda inferior a 380 nm. La actividad

fotocatalítica de este sólido dependerá de factores tales como su composición, la porosidad, el tamaño de partícula o el área superficial.

El TiO_2 empleado en este trabajo es el comercial Degussa P25 Aeroxide®, muy utilizado debido al amplio intervalo de pH de trabajo, buena estabilidad química, bajo coste y a la gran actividad que presenta al estar formado por un 80% de anatasa y un 20% de rutilo con un bajo contenido en partícula amorfa ($< 1\%$) lo cual le confiere un alto poder oxidante (Fox y Dulay, 1993; Ohno y col., 2001). Tiene un diámetro de partícula de 20 a 40 nm y un área superficial específica de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Degussa, 1990). La banda prohibida de energía o *band gap* (E_{bg}) de este catalizador es de 3,2 eV.

En la oxidación fotocatalítica, la especie oxidante se forma a través de la generación del par electrón-hueco al incidir sobre el fotocatalizador radiación de energía mayor que el ancho de banda del mismo, $E > E_{bg} = 3,2 \text{ eV}$, lo que da lugar a la promoción de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción generándose así los huecos en la primera (ver Figura 2.14), pudiendo migrar estos pares electrón-hueco hasta la superficie del catalizador y poder producirse las reacciones de oxidación y/o reducción de los contaminantes presentes en el agua residual (Ohtani, 2008).

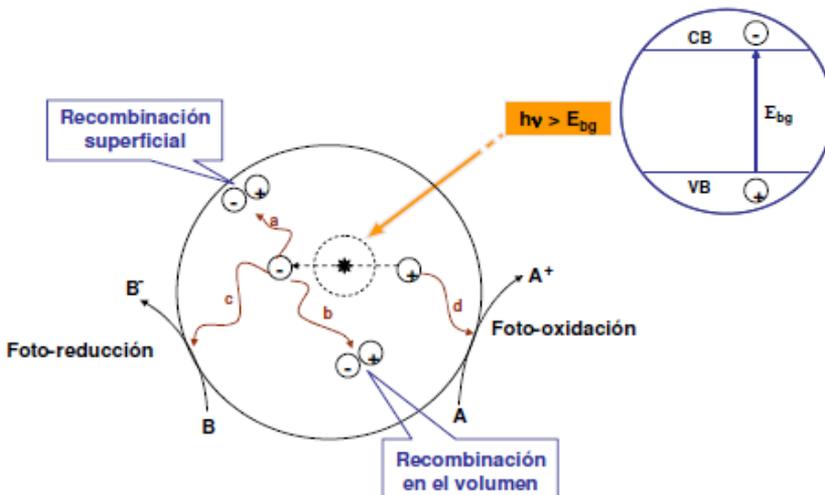
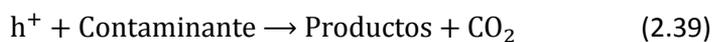
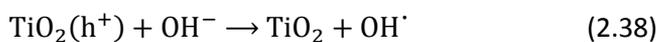
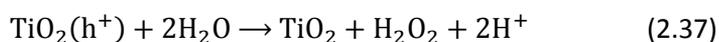
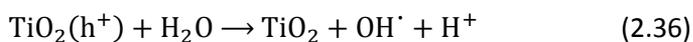
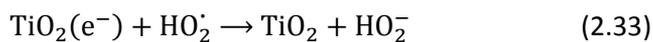
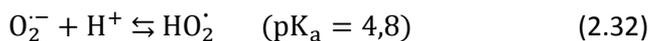
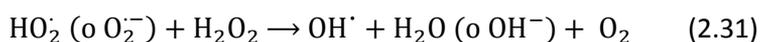
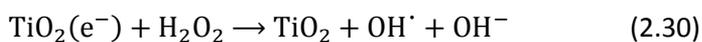
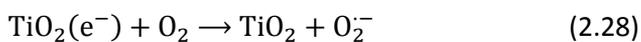
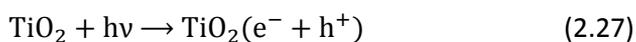


Figura 2.14. Esquema del proceso de fotocatalisis producida en la reacción entre el reductor A y el oxidante B generándose el par electrón-hueco.

Al mismo tiempo, se forman especies reactivas asociadas a la banda de conducción (*reacciones (2.27) a (2.35)*). Los huecos que se han generado también pueden reaccionar en disolución acuosa originando la formación de otros oxidantes (ver *reacciones (2.27), (2.32), (2.34), (2.35) y (2.37)*), cuyos potenciales de oxidación son inferiores al radical hidroxilo (ver *Tabla 2.4*) así como la generación de estos radicales al aceptar electrones el peróxido de hidrógeno formado (*reacción 2.30*) o bien al reaccionar con los radicales superóxido o hidroperóxido (*reacción 2.31*). Finalmente el contaminante presente en el agua reacciona como se muestra en las *reacciones (2.39) y (2.40)* (Bielski y col., 1985; Hoffmann y col., 1995; Ahmed y col. 2011).



c) Degradación de contaminantes emergentes mediante oxidación fotolítica y fotocatalítica UV-A artificial.

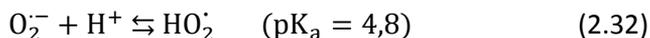
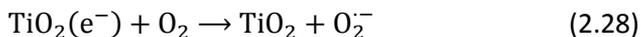
Los procesos fotocatalíticos se pueden combinar con un agente oxidante. En este trabajo se ha estudiado el efecto de oxígeno como oxidante en los procesos comentados en el apartado anterior.

Existen ciertas sustancias orgánicas naturales presentes en aguas superficiales, como los ácidos húmicos, que pueden actuar como fotosensibilizadores transfiriendo la energía absorbida de una fuente de radiación al oxígeno disuelto en el medio, originando oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$). El oxígeno singlete puede acelerar la reacción química de oxidación con algunos compuestos orgánicos.

El oxígeno también juega un importante papel en los procesos en los que participan especies de hierro, especialmente cuando la concentración de H_2O_2 es muy baja. La mejora del proceso puede atribuirse a (Sarria y col., 2003): 1) La reacción de O_2 con los intermedios órgano-radicales, tal y como se esquematizó en las *reacciones (2.17) y (2.18)*, que pueden originar productos con grupos funcionales hidroxilo y carboxilo, favoreciendo otros procesos de fotodegradación al formar complejos fotolábiles con Fe(III); 2) Participando el O_2 en la reoxidación de Fe(II) a Fe(III) a través de las *reacciones (2.14) y (2.15) y 3)*, como consecuencia de la reoxidación anterior, con la formación de H_2O_2 y más O_2 , lo cual puede inducir a un proceso Foto-Fenton.

En ocasiones, el empleo de oxígeno no mejora el proceso, sino que incluso puede inhibir la fotodisolución de las especies de hierro en ciertas condiciones. Por este motivo se estudiará la influencia de dicho oxidante al emplear radiación UV-A.

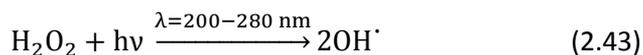
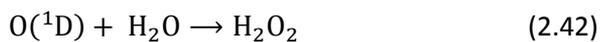
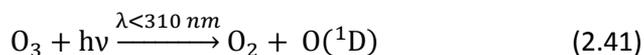
Por otra parte, el oxígeno juega un papel importante al actuar como aceptor de electrones de la banda de conducción, generándose el ión superóxido (*reacción (2.28)*) que en función del pH del medio puede encontrarse como radical hidroperóxido, según el equilibrio mostrado en la *reacción (2.32)* (Legrini y col., 1993; Andreozzi y col., 1999; Malato y col., 2009; Ahmed y col., 2011). De esta manera se evita la recombinación no efectiva del par electrón-hueco lo cual mejora el proceso fotocatalítico.



Otros autores sin embargo indican que no es necesario el aporte de oxígeno ya que la adsorción del mismo en la superficie no es la etapa limitante del proceso (Fernández, 2011).

d) Degradación de contaminantes emergentes mediante ozonación fotolítica y fotocatalítica UV artificial en presencia y ausencia de ácido oxálico con los catalizadores de hierro.

El ozono disuelto en agua puede descomponerse mediante fotólisis generando peróxido de hidrógeno, el cual a su vez puede fotolizarse generando radicales OH^\cdot , como se indica en las reacciones (2.41) a (2.43):

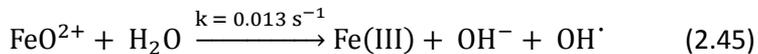
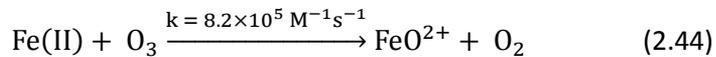
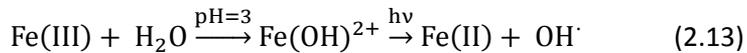


Cuando se emplean lámparas de luz negra, cuya emisión se produce principalmente a 365 nm (ver Figura 2.11), las reacciones (2.41) y (2.43) no se desarrollan al no solapar los espectros de absorción del ozono y emisión de la lámpara.

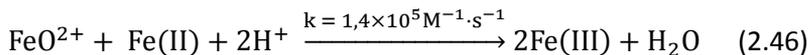
Durante el proceso de ozonación simple se generan intermedios de reacción refractarios a dicho tratamiento, como son los ácidos carboxílicos de cadena corta (ácidos oxálico, pirúvico y glioxálico), entre otros, que dificultan la mineralización del agua tratada. Para paliar este inconveniente, se hace necesario el uso combinado de ozono con otros agentes, como peróxido de hidrógeno, radiación y/o catalizadores, lo que da lugar a un aumento de la concentración de radicales hidroxilo. Se trata, por tanto, de aplicar un proceso de oxidación avanzada de mayor potencial que la ozonación simple para formar radicales hidroxilo. La ozonación catalítica o fotocatalítica son, en principio, opciones a aplicar.

Como catalizadores homogéneos, suelen emplearse ciertos metales de transición en disolución, como pueden ser Fe(II), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Co(II) o Zn(II), los cuales presentan una alta actividad catalítica al descomponer el ozono originando radicales hidroxilos.

La disolución de Fe(III) empleada como catalizador en este estudio puede fotorreducirse a Fe(II) en presencia de radiación UV-A (reacción (2.13)). A su vez, este Fe(II) puede reaccionar con ozono para generar radicales hidroxilos (Løgager y col., 1992), a través del mecanismo expresado en las reacciones (2.44) y (2.45):

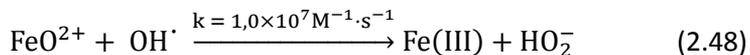
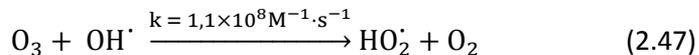


Por otro lado, el catión ferroso puede reaccionar con el oxocación ferrilo dando lugar a Fe(III) a través de la reacción (2.46), en lugar de la (2.45).



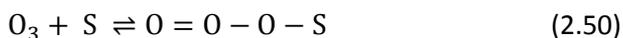
Además, con el peróxido de hidrógeno generado en los procesos de ozonación, puede ocurrir también la reacción de Fenton, reacción (2.16).

Los radicales OH^\cdot generados pueden reaccionar con ozono o con FeO^{2+} según las siguientes reacciones:



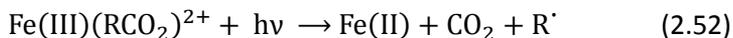
Cuando se utiliza la magnetita como catalizador heterogéneo combinada con ozono, este último puede adsorberse en la superficie del sólido, sin necesidad de que ocurra la adsorción de materia orgánica. Al adsorberse puede descomponerse generando radicales libres en la superficie de la magnetita, promoviendo así las reacciones por radicales

libres. Bulanin y col. (1995), sugirieron que puede producirse la descomposición de ozono en posiciones ácidas fuertes de Lewis originando átomos de oxígeno en la superficie del sólido. También sugirieron que el ozono podría formar enlaces coordinados con átomos terminales de oxígeno o bien, que podría producirse la formación de enlaces débiles de hidrógeno con los grupos OH superficiales:

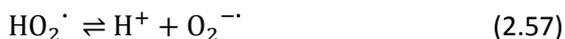
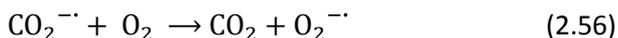
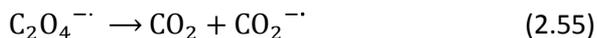
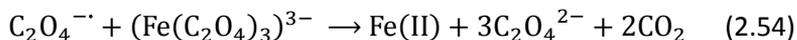
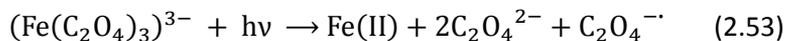


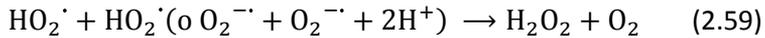
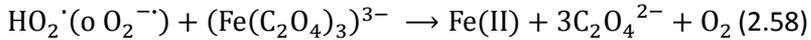
Otro proceso que puede originarse es la adsorción de moléculas orgánicas o iones en la superficie mediante dos mecanismos. El primero será la interacción de Eley-Rideal entre un compuesto orgánico adsorbido y el ozono disuelto o en fase gas; el segundo mecanismo podría ser a través de la reacción entre el ozono adsorbido con el compuesto orgánico adsorbido.

Los carboxilatos y policarboxilatos de cadena corta que se generan, tienden a formar complejos muy estables con el catión férrico. Éstos pueden favorecer en gran medida la eficiencia de los procesos fotocatalíticos al tener rendimientos cuánticos mayores que el del propio Fe(II), promoviendo así las reacciones por radicales libres y generando más especies ferrosas (Safarzadeh-Amiri y col., 1997).



Si se añade ácido oxálico al medio, el cual forma con el Fe(III) el complejo ferrioxalato, se desencadenarían las reacciones siguientes:





Además de los procesos comentados, hay que tener en cuenta que también se desarrollan los mecanismos correspondientes a los tratamientos por separado mencionados en apartados anteriores, referidos a los procesos de ozonación simple y fotólisis en presencia o ausencia de catalizadores.

i) Cinética de la eliminación de los contaminantes emergentes.

En los procesos de oxidación empleando ozono, para un régimen cinético lento de reacción en un reactor fotoquímico semicontinuo como el empleado en el presente trabajo, el balance de materia de cada compuesto sigue una ecuación como la mostrada en la *expresión (2.60)*:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_{\text{O}_3-M} C_{\text{O}_3} C_M + k_{\text{OH}^{\cdot}-M} C_{\text{OH}^{\cdot}} C_M \quad (2.60)$$

donde C_M , C_{O_3} y $C_{\text{OH}^{\cdot}}$ son las concentraciones de contaminante M , ozono y radicales OH^{\cdot} , respectivamente y k_{O_3-M} y $k_{\text{OH}^{\cdot}-M}$ son las constantes cinéticas de las reacciones ozono-contaminante M y radical OH^{\cdot} -contaminante M , respectivamente. Las constantes cinéticas de las reacciones de los CE con ozono y con radicales OH^{\cdot} se pueden obtener de la bibliografía. Los valores de las concentraciones de cada CE así como de la concentración de ozono disuelto en el seno de la disolución se pueden determinar en cualquier instante mediante las técnicas analíticas expuestas en el *Capítulo 3*. Sin embargo, debido a que los radicales OH^{\cdot} se encuentran en muy bajas concentraciones, tienen un corto período de vida media y reaccionan muy rápidamente con las diversas especies presentes al ser una reacción muy poco selectiva, resulta muy difícil monitorizar y analizar de forma directa la concentración de los mismos en determinado instante de reacción. Es por ello que Elovitz y von Gunten (1999) propusieron un método indirecto a través del análisis de un compuesto modelo cuya reacción con los radicales OH^{\cdot} es muy importante pero no con el ozono y otras especies oxidantes presentes, de modo que la principal y podría decirse única vía de reacción del compuesto modelo es la que tiene con los radicales libres OH^{\cdot} . Como compuesto modelo propusieron el ácido *p*-clorobenzoico (pCBA) debido al valor de las constantes de reacción con

ozono y con OH' [$k_{O_3-pCBA} \leq 0,15 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ y $k_{OH'-pCBA} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; (Elovitz y von Gunten, 1999)]. Por tanto, conociendo estas constantes, la ecuación cinética que describe la reacción de descomposición de pCBA en los procesos de ozonación sería la mostrada por la *expresión (2.61)*:

$$-\frac{dC_{pCBA}}{dt} = k_{OH'-pCBA} C_{OH'} C_{pCBA} \quad (2.61)$$

Separando variables:

$$-\frac{dC_{pCBA}}{C_{pCBA}} = k_{OH'-pCBA} \cdot C_{OH'} \cdot dt \quad (2.62)$$

Finalmente, integrando (2.62), se obtiene la *expresión (2.63)* a partir de la cual, conociendo la concentración de pCBA tanto al inicio como a diferentes tiempos t , puede calcularse la concentración de radicales OH' en cualquier instante t de reacción.

$$C_{pCBA} = C_{pCBA,0} \cdot \exp\left(-k_{OH'-pCBA} \cdot \int_0^t C_{OH'} \cdot dt\right) \quad (2.63)$$

$$\int_0^t C_{OH'} \cdot dt = -\frac{\ln \frac{C_M}{C_{M,0}}}{k_{OH'-pCBA}} \quad (2.64)$$

Por otra parte, Elovitz y von Gunten (1999), introdujeron el parámetro R_{ct} , que relaciona la concentración de radicales OH' con la concentración de ozono durante el tiempo de reacción:

$$R_{ct} = \frac{\int C_{OH'} dt}{\int C_{O_3} dt} \quad (2.65)$$

Dicho parámetro depende de la calidad del agua así como de las condiciones experimentales de ozonación (Vincent y col., 2010). Conociendo R_{ct} para unas mismas condiciones de trabajo, se puede predecir la concentración de cada CE en cualquier instante de reacción. Así, separando variables, integrando e introduciendo el parámetro R_{ct} en la *expresión (2.60)*:

$$-\frac{dC_M}{C_M} = k_{O_3-M} \cdot C_{O_3} + k_{OH'-M} \cdot C_{O_3} \cdot R_{ct} \quad (2.66)$$

$$-\frac{dC_M}{C_M} = (k_{O_3-M} + k_{OH'-M} \cdot R_{ct}) \cdot \int_0^t C_{O_3} \cdot dt \quad (2.67)$$

$$-\ln \frac{C_M}{C_{M,0}} = (k_{O_3-M} + k_{OH-M} \cdot R_{ct}) \cdot \int_0^t C_{O_3} \cdot dt \quad (2.68)$$

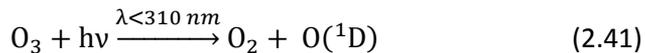
se obtiene finalmente la siguiente *expresión*:

$$C_M = C_{M,0} \cdot \exp\left(-\left(k_{O_3-M} + k_{OH-M} \cdot R_{ct}\right) \cdot \int_0^t C_{O_3} \cdot dt\right) \quad (2.69)$$

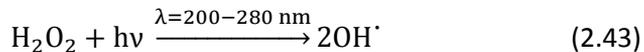
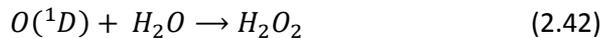
e) Degradación de contaminantes emergentes mediante ozonación fotolítica y fotocatalítica con radiación solar.

Estos procesos implican la aplicación de los tratamientos de ozonación y radiación con luz solar de forma simultánea en presencia y ausencia de los fotocatalizadores de hierro o TiO₂. Por ello, la degradación de los contaminantes va a producirse a través de los distintos mecanismos implicados, comentados anteriormente de forma individual.

En el apartado 2.1.2.d se abordó el fundamento teórico de la ozonación fotolítica. En este caso en el que la fuente de radiación es el Sol, cuyo espectro de emisión abarca longitudes de onda desde 280 a 400 nm, se va a producir la fotólisis de ozono al solapar el espectro de absorción del mismo con el de emisión de la radiación solar (*reacción (2.41)*).



Por tanto, se van a generar las especies reactivas de oxígeno singlete que generarán peróxido de hidrógeno como se mostró en el *apartado anterior*, a través de las *reacciones (2.42) y (2.43)*.



La combinación de los distintos procesos da lugar a la generación de especies reactivas capaces de degradar la materia orgánica a través de las vías de los procesos individuales (comentados en apartados anteriores) así como de otros mecanismos producidos por la interacción de los distintos procesos involucrados. De esta manera, el ozono puede actuar como aceptor de los electrones generados en la fotoexcitación del catalizador

generándose el radical anión ozónido el cual puede producir radicales hidroxilos, como se indica en las siguientes reacciones:



La captura de los electrones por parte del ozono sucede a una velocidad mayor que por parte del oxígeno, por lo que el proceso es más efectivo empleando ozono como oxidante que el oxígeno molecular (Fernández, 2011).

2.2. OBJETIVOS

El principal objetivo que se persigue en este trabajo es realizar un estudio y posterior comparación de la eficacia de procesos de oxidación seleccionados para la eliminación de una mezcla de CE's en agua residual urbana.

Para ello en primer lugar se han seleccionado diversos contaminantes emergentes pertenecientes a distintas familias dentro de los compuestos farmacéuticos y que son cotidianamente utilizados y regularmente encontrados en aguas superficiales residuales urbanas.

En segundo lugar se estudió la eficacia de los tratamientos terciarios de oxidación química de ozonación, fotocátalisis artificial (utilizando catalizadores de hierro) así como la combinación de los anteriores, para la degradación de una mezcla de seis CE's (acetaminofeno, antipirina, bisfenol A, cafeína, metoprolol y testosterona) en una matriz sintética que simula el efluente secundario de una depuradora.

En tercer lugar se realizó un estudio cinético de degradación de los compuestos seleccionados añadidos a la matriz sintética que simula el efluente secundario mediante los procesos en los que se emplea ozono como oxidante utilizando un compuesto modelo, el ácido *p*-clorobenzoico (pCBA).

En cuarto lugar, una vez realizado el estudio sobre la matriz sintética se llevó a un agua residual real a la que se añadió una mezcla de nueve contaminantes: acetaminofeno, antipirina, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, hidroclorotiazida, ketorolaco, metoprolol y sulfametoxazol. Esta agua residual es de un efluente primario de EDAR y se pretendió evaluar la degradación de los CE en distintos tratamientos secuenciales: biológico-químico y químico-biológico, aplicando como tratamiento biológico un proceso aerobio a través de lodos activados, y como tratamiento químico los procesos de ozonación simple, fotólisis y fotocátalisis artificial con lámparas de luz negra empleando catalizadores de hierro, fotólisis y fotocátalisis solar estudiando los mismos catalizadores de hierro y TiO_2 así como las distintas combinaciones entre ozono y radiación en presencia y ausencia de los distintos catalizadores empleados.

3. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES



En este capítulo se detallan los materiales y reactivos empleados en esta tesis doctoral, así como las técnicas analíticas utilizadas en las distintas determinaciones. También se describen las instalaciones y equipos empleados para llevar a cabo los procesos estudiados.

3.1. REACTIVOS

3.1.1. Contaminantes modelo empleados

Los contaminantes seleccionados para este trabajo se encuentran dentro del grupo denominado como “contaminantes emergentes” (CEs). Sus principales características se detallan en la *Tabla 3.1*.

3.1.2. Reactivos utilizados

Para los análisis realizados durante este trabajo se necesitaron los reactivos que se detallan en la *Tabla 3.2*, donde también se indica la pureza de los mismos así como la casa comercial que los suministró.

3.1.3. Aguas residuales

En esta tesis se ha utilizado agua residual de distinta procedencia para los diversos estudios llevados a cabo. A continuación se indica el tipo de agua empleada como matriz así como los datos de su caracterización.

a) Agua residual urbana sintética.

Debido a las diferentes características que puede poseer el agua residual urbana en función de las estaciones del año, climatología, etc., se optó por simular un efluente secundario de Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) siguiendo el procedimiento sugerido por Erdei y col., (2008), que fue modificado para obtener unos parámetros similares a los del efluente del decantador secundario de la EDAR Rincón de Caya de Badajoz ($COT \approx 20 \text{ mg C}\cdot\text{L}^{-1}$; $DQO \approx 60 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ y $pH \approx 7$). También se decidió no añadir ni carbonatos ni fosfatos al agua para evitar posibles

interferencias en las reacciones de oxidación avanzada que se iban a desarrollar.

Los reactivos empleados, así como la concentración necesaria de los mismos se muestran en la *Tabla 3.4 del apartado 3.2.4* del presente capítulo.

b) Agua residual urbana.

Se ha empleado agua residual urbana tomada de la salida del decantador primario de la EDAR Rincón de Caya de la localidad de Badajoz (España). Esta EDAR está diseñada para dar servicio en torno a 225000 h-e (150000 corresponden a urbano y 75000 a industrial) con un caudal medio de $56000 \text{ m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$.

Una vez recogida esta agua se realizaba una caracterización de la misma y se procedía a su filtrado a través de papel de filtro. A continuación, el agua se almacenaba en botellas de PET a -8°C para su posterior uso. En la *Tabla 3.3* se muestra un resumen con las propiedades físico-químicas del agua recogida.

3.1.4. Fango activo convencional.

Para realizar los tratamientos biológicos necesarios, se recogió lodo activo de la EDAR Rincón de Caya, concretamente del tornillo de Arquímedes perteneciente a la recirculación de la línea de fangos de la citada EDAR. Se trata de un fango viejo en el que se encuentran diversas bacterias, protozoos, rotíferos, hongos, etc.

Tabla 3.1. Contaminantes emergentes seleccionados y sus principales características. (Continuación).

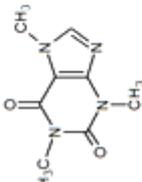
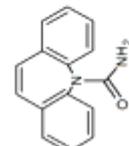
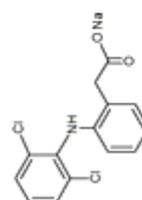
CONTAMINANTE (Nomenclatura IUPAC)	FÓRMULA MOLECULAR	ESTRUCTURA MOLECULAR	TIPO	CAS	PUREZA	FABRICANTE
Cafeína (1,3,7-trimetil-1H- purina-2,6(3H,7H)- diona 1,3,7-trimetilxantina)	$C_8H_{10}N_4O_2$		Alcaloide del grupo de las xantinas con efectos estimulantes.	58-08-2	98%	Sigma-Aldrich (España)
Carbamazepina (5H-dibenzo-[b,f]- azepina-5- carboxamida)	$C_{15}H_{12}N_2O$		Fármaco psicoactivo con propiedades antiepilépticas y analgésicas.	298-46-4	-	Sigma-Aldrich (España)
Sal de Diclofenaco de sodio (Sal de sodio ácido {2- [(2,6- diclorofenil)amino]feni]acético)	$C_{14}H_{10}NCl_2O_2Na$		Fármaco antiinflamatorio no esteroideo derivado fenilacético, con propiedades analgésicas y antiinflamatorias.	15307-86- 5	-	Sigma-Aldrich (España)

Tabla 3.1. Contaminantes emergentes seleccionados y sus principales características. (Continuación).

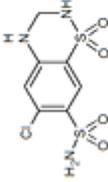
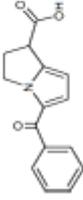
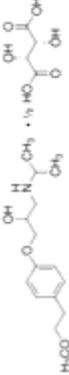
CONTAMINANTE (Nomenclatura IUPAC)	FÓRMULA MOLECULAR	ESTRUCTURA MOLECULAR	TIPO	CAS	PUREZA	FABRICANTE
Hidroclorotiazida (6-cloro-1,1-dioxo-3,4- dihidro-2H-1,2,4- benzotiazina-7- sulfonamida)	$C_7H_8N_3ClO_4S_2$		Fármaco del grupo de las tiazidas con propiedades antidiuréticas	58-93-5	99%	Sigma- Aldrich (España)
Ketorolaco tris sal ((±)-5-benzoil-2,3- dihidro- 1H-pirrolizina-1-ácido carboxílico, 2-amino-2-(hidroximetil)- 1,3-propanediol)	$C_{21}H_{23}NO_3$		Fármaco antiinflamatorio no esteroideo derivado heterocíclico del ácido acético, con propiedades antipiréticas, analgésicas y antiinflamatorias.	74103-06-3	>99%	Sigma- Aldrich (España)
Metoprolol tartrato ((RS)-1-(isopropilamino)- 3-[4-(2- metoxietil)fenoxi]propano- 2-ol)	$(C_{21}H_{27}NO_3)_2 \cdot C_4H_8O_6$		Fármaco b-bloqueante usado en el tratamiento de enfermedades cardiovasculares severas.	51384-51-1	>98%	Sigma- Aldrich (España)

Tabla 3.1. Contaminantes emergentes seleccionados y sus principales características. (Continuación).

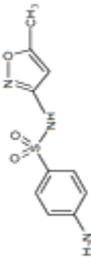
CONTAMINANTE (Nomenclatura IUPAC)	FÓRMULA MOLECULAR	ESTRUCTURA MOLECULAR	TIPO	CAS	PUREZA	FABRICANTE
Sulfametoxazol (4-amino-N-(5-metilisoxazol-3-il)- bencenosulfonamida)	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$		Fármaco antibiótico bacteriostático derivado de las sulfonamidas.	723-46-6	-	Sigma-Aldrich (España)
Testosterona ((8R,9S,10R,13S,14S,17S)-17- hidroxi-10,13-dimetil- 1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17 - dodecahidrociclopenta[a]fenantr en-3-ona)	$C_{19}H_{28}O_2$		Hormona androgénica. Es la principal hormona masculina y es usada como esteroide anabólico.	58-22-0	>99%	Fluka

Tabla 3.2. Reactivos empleados en los distintos análisis.

REACTIVO	FÓRMULA MOLECULAR	PUREZA	FABRICANTE
Acetonitrilo	C_2H_3N	PAI-ACS (HPLC- gradiente)	Panreac Química S.L.U.
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	100%	Merck
Ácido arábigo	-	-	Sigma-Aldrich (España)
Ácido clorhídrico	HCl	37%	Panreac Química S.L.U.
Ácido fórmico	CH_2O_2	98%	Panreac Química S.L.U.
Ácido gálico monohidrato	$C_7H_6O_5$	99%	Riedel-deHaën
Ácido húmico	-	-	Sigma-Aldrich (España)
Ácido L-glutámico	$C_5H_9NO_4$	>99%	Merck
Ácido lignosulfónico, sal de sodio	-	-	Sigma-Aldrich (España)
Ácido ortofosfórico	H_3PO_4	85-88%	Panreac Química S.L.U.
Ácido oxálico dihidratado	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	99,5%	Sigma-Aldrich (España)
Ácido p-clorobenzoico	$C_7H_5ClO_2$	>98%	Merck
Ácido perclórico	$HClO_4$	70%	Panreac Química S.L.U.
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	95-98%	Panreac Química S.L.U.
Ácido tánico	$C_{76}H_{52}O_{46}$	USP	Sigma-Aldrich (España)
Agua de peptona	-	-	Biocult
Agua desionizada	-	-	Equipo TKA
Agua ultrapura	-	Milli-Q Millipore	Millipore
Carbonato de sodio anhidro	Na_2CO_3	99%	Nacalai Tesque
Bicarbonato de potasio	$KHCO_3$	99,50%	Sigma-Aldrich (España)
Bicarbonato de sodio	$NaHCO_3$	99,50%	Sigma-Aldrich (España)

Tabla 3.3. Reactivos empleados en los distintos análisis. (Continuación).

REACTIVO	FÓRMULA MOLECULAR	PUREZA	FABRICANTE
Cloruro de amonio	NH ₄ Cl	99,00%	Panreac Química S.L.U.
Cloruro de calcio dihidratado	CaCl ₂ ·2H ₂ O	99%	Panreac Química S.L.U.
Cloruro de cobalto hexahidratado	CoCl ₂ ·6H ₂ O	99%	Panreac Química S.L.U.
Cloruro de potasio	KCl	99%	Panreac Química S.L.U.
Cloruro de sodio	NaCl	>99%	Panreac Química S.L.U.
Cubetas test LCK 238 LatoN para análisis de nitrógeno total	-	-	Hach Lange
Cubetas test LCK 314 para análisis de DQO (Rango 15-150 mgO ₂ ·L ⁻¹)	-	-	Hach Lange
Cubetas test LCK 414 para análisis de DQO (Rango 15-150 mgO ₂ ·L ⁻¹)	-	-	Hach Lange
Cubetas test LCK 514 para análisis de DQO (Rango 15-150 mgO ₂ ·L ⁻¹)	-	-	Hach Lange
Cubetas test LCK 914 para análisis de DQO (Rango 15-150 mgO ₂ ·L ⁻¹)	-	-	Hach Lange
D(+)-Glucosa anhidra	C ₆ H ₁₂ O ₆	PA-ACS	Panreac Química S.L.U.
<i>Daphnia Magna</i> Daphtoxkit F TM	-	-	Creasel BVBA
Dicromato de potasio	K ₂ Cr ₂ O ₇	99,90%	Panreac Química S.L.U.
Fosfato diácido de potasio	KH ₂ PO ₄	>98%	Panreac Química S.L.U.

Tabla 3.4. Reactivos empleados en los distintos análisis. (Continuación).

REACTIVO	FÓRMULA MOLECULAR	PUREZA	FABRICANTE
Dióxido de titanio Aeroxide P25	TiO ₂	-	Evonik
Dodecil sulfato de sodio	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	98,5%	Sigma-Aldrich (España)
Extracto de ternera	-	-	Fluka
Fluoruro de amonio	NH ₄ F	>98%	Sigma-Aldrich (España)
Fosfato monoácido de potasio	K ₂ HPO ₄	>98%	Panreac Química S.L.U.
Ftalato ácido de potasio	KHC ₈ H ₄ O ₄	PA-ISO	Panreac Química S.L.U.
Goma arábiga del árbol de la acacia	-	-	Sigma-Aldrich (España)
Helio comprimido	He	>99,999%	Abelló Linde S.A.
Hexametafosfato de sodio (calcón)	(NaPO ₃) ₆	65-70%	Panreac Química S.L.U.
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	30%	Panreac Química S.L.U.
Hidróxido de calcio	Ca(OH) ₂	>95%	Panreac Química S.L.U.
Hidróxido de sodio	NaOH	97%	Panreac Química S.L.U.
Índigo Carmín	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	98%	Sigma-Aldrich (España)
Kit LCK 349 para análisis de fósforo y fosfatos	-	-	Hach Lange
Metanol	CH ₃ OH	PA-ISO	Panreac Química S.L.U.
Molibdato amónico	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	99,3-101,3%	Panreac Química S.L.U.
N-aliltiurea	C ₄ H ₈ N ₂ O	>98%	Panreac Química S.L.U.
Nitrato de potasio anhidro	KNO ₃	99%	Panreac Química S.L.U.
Nitrato de sodio	NaNO ₃	99%	Panreac Química S.L.U.

Tabla 3.5. Reactivos empleados en los distintos análisis. (Continuación).

REACTIVO	FÓRMULA MOLECULAR	PUREZA	FABRICANTE
Nitrito de sodio	NaNO ₂	98%	Panreac Química S.L.U.
Nitrógeno comprimido	N ₂	>99,999%	Abelló Linde S.A.
o-Fenantrolina monohidrato	C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O	99%	Sigma-Aldrich (España)
Óxido de hierro (II, III)	Fe ₃ O ₄	-	Bendix S.L.U.
Oxígeno comprimido	O ₂	99,995%	Air Liquide S.A.
Peptona de carne CULTIMED	-	-	Panreac Química S.L.U.
Perclorato férrico hidratado	Fe(ClO ₄) ₃ ·xH ₂ O	calidad analítica	Alfa Aesar
2- propanol	C ₃ H ₇ OH	100%	Panreac Química S.L.U.
Reactivo Folin-Ciocalteu	-	2N respecto al ácido	Fluka Biochemika
Reactivo para análisis fotométrico de hierro, Spectroquant	-	-	Merck
Sulfato de amonio	(NH ₄) ₂ SO ₄	99,50%	Merck
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	FeSO ₄ ·7H ₂ O	PRS-CODEX	Panreac Química S.L.U.
Sulfato de magnesio heptahidratado	MgSO ₄ ·7H ₂ O	> 99%	Panreac Química S.L.U.
Sulfato de manganeso heptahidratado	MnSO ₄ ·7H ₂ O	98%	Panreac Química S.L.U.
Sulfato de mercurio (II)	HgSO ₄	>99%	Fluka
Sulfato de plata solución 6,6 g·L ⁻¹ en ácido sulfúrico	Ag ₂ SO ₄	-	Panreac Química S.L.U.
Terc-butanol	(CH ₃) ₃ COH	99%	Sigma-Aldrich (España)
Test comercial para análisis de NH ₄ ⁺ , Spectroquant	-	-	Merck

Tabla 3.6. Reactivos empleados en los distintos análisis. (Continuación).

REACTIVO	FÓRMULA MOLECULAR	PUREZA	FABRICANTE
Tiosulfato de sodio pentahidratado	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	>99%	Panreac Química S.L.U.
Tiron	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Sigma-Aldrich (España)
Urea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	>99%	Panreac Química S.L.U.
Yoduro de potasio	KI	100%	Panreac Química S.L.U.

Tabla 3.7. Caracterización físico-química de los distintos efluentes recogidos del agua residual urbana de la EDAR de Badajoz (SF- Sin filtrar; F-Filtrada)

PARAMETRO	Efluente Primario		Efluente Secundario	
	SF	F	SF	F
pH	7,41	8,08	7,47	8,04
Turbidez (NTU)	72,8	13,9	6,90	4,62
Conductividad, $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$	828	830	848	846
COT, mg C/l	-	56	-	22,4
DQO, $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	228	136	61,8	60,8
DBO ₅ , $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	90	-	28	-
Índice de Biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO)	0,39	-	0,45	-
Alcalinidad, $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	-	275	-	275
Cl^- , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-	67,06	-	-
F^- , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-	1.452	-	-
N-NH_4^+ , mg/l	2,53	3,26	2,69	2,45
N-NO_3^- , mg/l	12,32	11,12	6,578	14,41
N_{TOT} , $\text{mg N} \cdot \text{L}^{-1}$	64,80	57,00	68,00	78,20
PO_4^{3-} , $\text{mg P} \cdot \text{L}^{-1}$	5,56	4,71	4,27	3,85
SO_4^{2-} , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-	39,26	-	-
Ácido acético, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-	38,94	-	-
Ácido pirúvico, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-	1,984	-	-
Ácido propiónico, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	-	1,192	-	-

3.2. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES DE USO FRECUENTE

En este apartado se detalla la preparación de una serie de disoluciones de uso frecuente para los diversos análisis llevados a cabo durante este trabajo de tesis.

3.2.1. Disolución amortiguadora de ácido perclórico/perclorato de sodio.

Esta disolución se obtenía a partir de otra disolución acuosa de ácido perclórico 3 M en agua ultrapura (Milli-Q, Millipore). Esta disolución se diluía con agua ultrapura y se le añadía el volumen necesario de hidróxido sódico concentrado para obtener una disolución amortiguadora de ácido perclórico/perclorato de sodio de pH 3 con una fuerza iónica de 0,03 M.

3.2.2. Disolución de los contaminantes emergentes seleccionados.

Las disoluciones de contaminantes pertenecientes al bloque de tratamientos con agua residual sintética (Bisfenol A (BFA), Testosterona (TST), Acetaminofeno (AAF), Cafeína (CAF), Antipirina (ANT) y Metoprolol (MET)) se preparaban por pesada y disolución en agua ultrapura (Milli-Q, Millipore) en matraces independientes de 2 L para obtener una concentración de 5×10^{-4} M de cada compuesto, a excepción de la TST que fue de 1×10^{-4} M debido a su menor solubilidad. Estas disoluciones se agitaban en la oscuridad y una vez disueltas se envasaban en botes topacios para evitar su exposición a la luz del laboratorio.

Las disoluciones de contaminantes pertenecientes al bloque de tratamiento del efluente primario de una EDAR (AAF, ANT, CAF, Carbamazepina (CRB), Diclofenaco (DCF), Hidroclorotiazida (HCT), Ketorolac (KET), MET y Sulfametoxazol (SMX)) fueron de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y se prepararon por pesada y disolución en agua ultrapura en matraces independientes de 1 L de capacidad a excepción de CRB, HCT y SMX que debido a su menor solubilidad tuvieron que ser preparados en concentraciones de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

50 mg·L⁻¹ y 20 mg·L⁻¹ respectivamente. Estas disoluciones se agitaban en la oscuridad y se envasaban en botes topacios para no exponerlos directamente a la luz del laboratorio. En el caso de CRB y SMX se conservaban entre 2-8 °C para evitar cualquier posible descomposición térmica.

3.2.3. Disolución de perclorato férrico.

Esta disolución se preparaba en un matraz aforado de 50 mL a partir de una disolución madre de la sal en agua ultrapura para obtener una disolución final de concentración 10⁻⁴ M. El matraz se envolvía en papel de aluminio para evitar la exposición a la luz. Esta disolución se preparaba inmediatamente antes de ser empleada en el correspondiente tratamiento.

3.2.4. Disolución del agua residual sintética.

Para simular el efluente secundario de la EDAR de Badajoz sin la presencia de carbonatos y fosfatos, en un matraz de dos litros, se preparaba en agua desionizada una disolución como la indicada en la *Tabla 3.4* pero diez veces más concentrada en los reactivos indicados, excepto el ácido húmico que se preparaba independientemente debido a su poca solubilidad. Una vez preparadas se conservaban entre 2 y -8°C en recipientes de PET.

3.2.5. Disolución de índigo carmín

En un matraz aforado de 1 L de capacidad se preparaba por pesada y disolución en agua ultrapura una disolución madre de indigo carmín de concentración 2,5 × 10⁻³ M en el mismo y 2 × 10⁻³ M en H₃PO₄. A partir de esta disolución madre se preparaba otra hija de 2,5x10⁻⁴ M, por dilución con tampón ácido fosfórico/fosfato diácido de potasio de pH 2: KH₂PO₄/H₃PO₄, 28g/35g). Esta disolución, se conservaba en la oscuridad y en el frigorífico a una temperatura entre 2 y -8 °C.

Tabla 3.8. Reactivos y concentración necesaria de los mismos para preparar un agua residual sintética sin fosfatos ni carbonatos que simule las características del efluente secundario de la EDAR Rincón de Caya (Badajoz).

Reactivo	Concentración (mg·L ⁻¹)
Extracto de ternera	3,6
Peptona de carne	5,4
Ácido Húmico	8,4
Ácido Tánico	8,4
Ácido lignosulfónico, sal de sodio	4,8
Dodecil sulfato de sodio	1,88
Polvos de goma arábiga de Acacia	9,4
Ácido arábigo	10
(NH ₄) ₂ SO ₄	14,2
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,42

3.2.6. Disoluciones para determinar la concentración de Fe(II) en disolución.

Para realizar este tipo de análisis se requería preparar las disoluciones que se indican a continuación.

- a) Disolución tampón de ác. acético/acetato sódico 0,1 M (pH = 3-4).

En un matraz aforado de 100 mL se añadían 572 µL de ácido acético glacial (17,48 M) y se llevaba hasta el enrase con agua ultrapura.

- b) Disolución de *o*-fenantrolina al 0,2% en peso.

En un matraz aforado de 100 mL de capacidad recubierto con papel de aluminio para evitar su exposición a la luz se añadían 0,2 g de reactivo y se enrasaba con agua ultrapura. Se sonicaba para su mejor disolución.

c) Disolución de fluoruro de amonio 2 M.

Se añadían 7,4 g de reactivo a un matraz aforado de 100 mL y se llevaba hasta el enrase con agua ultrapura.

3.2.7. Disoluciones para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno por el método del cobalto.

a) Disolución de cloruro de cobalto de $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

En un matraz aforado de 100 mL de capacidad se añadían 1,61 g de la sal de $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se enrasaba con agua ultrapura.

b) Disolución de calgón de $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Se añadía 1 g a un matraz aforado de 100 mL de volumen y se enrasaba con agua ultrapura.

c) Disolución saturada de bicarbonato sódico.

En un recipiente con agua ultrapura se añadía bicarbonato sódico hasta saturar la disolución.

3.2.8. Disolución de agua con nutrientes para la aclimatación de los lodos activos.

Diariamente se preparaba el volumen necesario de una disolución acuosa de agua de la red conteniendo los nutrientes necesarios para el fango activo así como la cantidad necesaria de glucosa y ácido glutámico como fuente de carbono en las concentraciones que se indican en la *Tabla 3.5*.

Tabla 3.9. Relación de nutrientes y fuente de carbono para el crecimiento del fango activo.

Reactivo	Concentración (mg·L ⁻¹)
Glucosa	150
Ácido glutámico	100
K ₂ HPO ₄	138
KH ₂ PO ₄	69
NH ₄ Cl	52
MgSO ₄ ·7H ₂ O	26
FeSO ₄ ·7H ₂ O	1
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1
MnSO ₄ ·7H ₂ O	1
CaCl ₂	7
NaHCO ₃	83,2

3.2.9. Disolución de ferrioxalato de sodio (actinómetro)

Para obtener una disolución del actinómetro Na₃[Fe(C₂O₄)₃] de concentración 0,025 M, se preparaba una disolución de ácido oxálico 0,15 M en medio ácido perclórico/perclorato de sodio (pH3 y fuerza iónica -f.i.- 0,03 M) en un matraz aforado de 500 mL. En otro matraz recubierto de aluminio de 500 mL se preparaba una disolución 0,05 M de Fe(III), también en medio perclórico/perclorato de sodio (pH 3 y fuerza iónica 0,03 M). Para eliminar el posible oxígeno disuelto que pudieran contener dichas disoluciones, durante 15 min se burbujeaba una corriente de nitrógeno.

Transcurrido ese tiempo, se añadían 300 mL de cada disolución en un vaso de precipitado de 1 L, el cual se recubría con aluminio para evitar la posible acción de la luz del laboratorio sobre la disolución. A la vez que se añadían estas disoluciones también se pasaba continuamente nitrógeno. La disolución obtenida se corresponde con la disolución de actinómetro deseada.

3.2.10. Disolución de tiosulfato de sodio

En un matraz de 50 mL se preparaba una disolución acuosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de concentración 1 M. Para ello, se pesaban 12,4 g de la sal y se enrasaba el matraz con agua ultrapura.

3.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS

Se indican en este apartado las técnicas analíticas aplicadas en este trabajo, quedando resumidas en la *Tabla 3.6*.

A continuación se describen con mayor detalle.

3.3.1. Alcalinidad

La medida de alcalinidad en la caracterización de aguas residuales de distinta procedencia se realizaba analizando el contenido de carbonato y bicarbonato de la muestra mediante volumetría ácido-base con una disolución de ácido clorhídrico 0,1 M utilizando un pH-metro GLP 21+ Crison con electrodo combinado.

La alcalinidad, expresada en $\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ se calcula mediante la expresión (3.1).

$$\text{Alcalinidad (mgCaCO}_3\text{/L)} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 50000}{V_{\text{muestra}}} \quad (3.1)$$

siendo V_{HCl} el volumen gastado de ácido clorhídrico hasta el punto de equivalencia, N_{HCl} la normalidad del ácido clorhídrico añadido (0,1 N) y V_{muestra} el volumen inicial de la muestra analizada.

Tabla 3.10. Método de análisis y equipos utilizados.

Parámetro	Método de Análisis	Equipo
Absorbancia a distintas longitudes de onda	Espectrofotometría	Espectrofotómetro ThermoSpectronic Heλios-α
Alcalinidad	Volumetría ácido-base con potenciometría	pH-metro GLP 21+ Crison
Concentración de Carbono Orgánico Total (COT)	Combustión oxidativa + espectroscopía infrarroja	Analizador Shimadzu TOC-V _{CSH}
Concentración de fosfatos (P-PO ₄ ³⁻) y fósforo total (P _T)	Complejación + Espectrofotometría (con etapa previa de hidrólisis para P _T)	Digestor LT200 Espectrofotómetro Hach-Lange DR2800 Kit LCK 349 (Hach Lange)
Concentración de hierro (II) en disolución	Complejación + Espectrofotometría	Cubeta de cuarzo de 1 cm Espectrofotómetro ThermoSpectronic Heλios-α
Concentración de hierro total en disolución	Complejación + Espectrofotometría	Cubeta de cuarzo de 1 cm Espectrofotómetro ThermoSpectronic Heλios-α
Concentración de mezcla de 6 contaminantes (AAF, ANT, BFA, CAF, MET y TST) y de compuestos individuales (AAF, ANT, CAF, CRB, DCF, HCT, KET, MET, SMX)	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)- Detector de absorbancia UV-Visible	HPLC Agilent, Serie 1100
Concentración de mezcla de 9 contaminantes (AAF, ANT, CAF, CRB, DCF, HCT, KET, MET, SMX) y pCBA	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)- Detector de haz de diodos	HPLC-DAD Elite LaChrom

Tabla 3.11. Método de análisis y equipos utilizados. (Continuación).

Parámetro	Método de Análisis	Equipo
Concentración de nitratos	Espectrofotometría	Test Nitratos Spectroquant Cubeta de 1 cm Espectrofotómetro ThermoSpectronic Heλios-α
	Cromatografía iónica	Cromatógrafo iónico 881 Compact IC pro Metrohm
Concentración de Nitrógeno amoniacal (N-NH ₄ ⁺)	Cloración + Espectrofotometría	Cubeta de 1 cm Espectrofotómetro ThermoSpectronic Heλios-α
Concentración de Nitrógeno Total (N _T)	Oxidación + Espectrofotometría	Digestor LT200 Espectrofotómetro Hach-Lange DR2800 Cubetas test LCK 238 LatoN (Hach Lange)
Concentración de oxígeno disuelto	Electrometría	Medidor de oxígeno disuelto YSI Model 58 con sonda de medida en campo YSI 5739
Concentración de ozono disuelto	Espectrofotometría	Cubeta de cuarzo de 1 cm Espectrofotómetro ThermoSpectronic Heλios-α
Concentración de ozono gaseoso	Espectrofotometría	Analizador de ozono ANSEROS OZOMAT GM
Concentración de peróxido de hidrógeno	Oxidación-Complejación + Espectrofotometría	Cubeta de cuarzo de 1 cm Espectrofotómetro ThermoSpectronic Heλios-α
Concentración de polifenoles totales (PT)	Oxidación + Espectrofotometría	Cubeta de cuarzo de 1 cm Espectrofotómetro ThermoSpectronic Heλios-α
Concentración de ácidos carboxílicos e iones	Cromatografía iónica	Cromatógrafo iónico 881 Compact IC pro Metrohm
Conductividad	Conductimetría	Conductímetro Crison 524

Tabla 3.12. Método de análisis y equipos utilizados. (Continuación).

Parámetro	Método de Análisis	Equipo
Demanda Biológica de Oxígeno a los cinco días (DBO ₅)	Medida manométrica	Manómetros OxiTop® Incubadora Termoestática Medilow Selecta
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	Oxidación + Espectrofotometría	Digestor Lange LT 200 Espectrofotómetro Hach-Lange DR 2800 Cubetas test Hach-Lange
Intensidad de la radiación incidente	Actinometría (Actinómetro de Parker + Análisis de Fe(II))	Cubeta de cuarzo de 1 cm Espectrofotómetro ThermoSpectronic Heλios-α
	Radiometría	Radiómetro ACADUS 85-PLS
pH	Potenciometría	pH-metro GLP 21+ Crison
Sólidos Totales en Suspensión (MLSS) y Sólidos Volátiles en Suspensión (MLVSS)	Centrifugación + Secado + Calcinación + Gravimetría	Balanza Mettler Toledo AB204-S Centrífuga Digicen Orto Alresa Estufa Selecta Conterm 150L Horno mufla Raypa HM
Toxicidad	Pérdida de movilidad frente a <i>Daphnia magna</i>	Daphtoxkit F <i>magna</i> Lámpara fluorescente blanco-frío Incubadora Termoestática Medilow Selecta
Turbidez	Nefelometría	Turbidímetro Hanna HI 93414

3.3.2. Concentración de COT

La concentración de carbono orgánico total (COT) en disolución presente en el agua se determinaba mediante un analizador de Shimadzu TOC-V_{C_{SH}/C_{SN}}, dotado de sistema de automuestreo. Este equipo determina el carbono total (CT) y el carbono inorgánico total (CIT) presentes en la muestra, proporcionando el valor de COT por diferencia de las medidas anteriores.

El análisis de CT se basa en la combustión catalítica (Pt/Al₂O₃) de la muestra a 680 °C, condiciones en las que el carbono que forma parte de los

compuestos orgánicos e inorgánicos se oxida a CO_2 . Éste se analiza posteriormente mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra.

Para el análisis de CIT, el equipo lleva a cabo la determinación mediante acidificación de la muestra con ácido ortofosfórico al 25%, condiciones en las que los carbonatos/bicarbonatos presentes se transforman en CO_2 . El CO_2 generado es detectado mediante el NDIR, el cual procesa la señal.

Para la cuantificación de CT y CIT, y previo al análisis de las muestras, se llevaba a cabo el calibrado del equipo a partir de disoluciones patrón (en agua ultrapura Milli-Q) de ftalato ácido de potasio (para el CT) y de carbonato de sodio anhidro (para el CIT). Se prepararon rectas de calibrado comprendidas entre 0 y $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ambas y otra recta comprendida entre 0 y $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ftalato ácido de potasio.

En todos los casos, las muestras se filtraban previamente a través de membranas de $0,45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro (Hydrophilic PVDF, Millipore Millex-HV).

3.3.3. Concentración de fosfatos y fósforo total.

a) Determinación mediante kit comercial

La determinación de la concentración de fósforo en forma de fosfato (P-PO_4^{3-}) se llevó a cabo empleando el kit comercial LCK 349 de Lange (rango de medida comprendido entre $0,15$ y $4,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Esta determinación está basada en el método del azul de fosfomolibdeno en el que los iones fosfato reaccionan en disolución ácida con iones molibdato y antimonio formando un complejo antimonilfosfomolibdato, el cual se reduce en presencia de ácido ascórbico a azul de fosfomolibdeno, compuesto coloreado que puede determinarse espectrofotométricamente.

Además, con hidrólisis mediante la digestión de la muestra a 100 °C durante 60 min (Digestor modelo LT200 de Hach-Lange), conduce a la transformación de todo el fósforo presente en fosfato, lo que permite determinar no solo el contenido en $P\text{-PO}_4^{3-}$, sino también el contenido en P_T (fósforo total).

Para llevar a cabo el análisis se siguió el procedimiento indicado por el fabricante, realizando la medición fotométrica con ayuda de un espectrofotómetro DR2800 de Hach-Lange.

b) Determinación mediante cromatografía iónica.

El procedimiento se detalla en el *apartado 3.3.16*

3.3.4 Concentración de Fe(II) en disolución.

La concentración de Fe(II) en disolución se determinó mediante el método propuesto por Zuo (1995), el cual se basa en la formación de un complejo coloreado entre el Fe(II) y la *o*-fenantrolina en medio ácido acético/acetato de pH comprendido entre 3 y 4. Dicho complejo absorbe radiación a 510 nm ($\epsilon_{510} = 11023 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Rodríguez y col., 2007).

Para llevar a cabo el análisis, se preparaba un vial conteniendo 1,5 mL de disolución tampón ácido acético/acetato 0,1 M a pH 3 y 1 mL de *o*-fenantrolina y se añadían 5 mL de la muestra a analizar filtrada (filtros de membrana hidrofílica PVDF de 0,45 μm Millex-HV Millipore). Después de ser agitada, inmediatamente se adicionaba 1 mL de NH_4F y se volvía a agitar (ver preparación de reactivos en el *apartado 3.2.6.c*). Transcurridos al menos 30 min, tiempo suficiente para la total formación del complejo coloreado, se procedía a la medida de la absorbancia a 510 nm a través de una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso. En cada análisis se preparaba un blanco procediendo de la misma manera pero añadiendo 5 mL de agua ultrapura (Milli-Q, Millipore) en lugar de 5 mL de muestra.

De acuerdo con la Ley de Beer (*ecuación (3.2)*), la absorbancia a una determinada longitud de onda de una especie en disolución es directamente proporcional a la concentración de dicha especie (C), su

absortividad molar a dicha longitud de onda (ϵ_λ) y el camino óptico de la radiación en el medio absorbente (L):

$$\text{Abs} = \epsilon_\lambda \cdot L \cdot C \quad (3.2)$$

Finalmente, la aplicación de la ecuación (3.2) al método de determinación de la concentración de hierro (II) en disolución da lugar a la *ecuación (3.3)*:

$$C_{\text{Fe(II)}}, M = \frac{\text{Abs}_{510,m} - \text{Abs}_{510,\text{blanco}}}{\epsilon_{510} \cdot L} \cdot \frac{V_T}{V_m} \quad (3.3)$$

siendo $C_{\text{Fe(II)}}$ la concentración de Fe(II) en disolución en la muestra analizada (M); $\text{Abs}_{510,m}$, la absorbancia de la muestra a 510 nm; $\text{Abs}_{510,\text{blanco}}$, la absorbancia del blanco a 510 nm; ϵ_{510} , la absortividad molar del complejo formado a 510 nm; L, el camino óptico (L=1 cm); V_T , el volumen total del vial (8,5 mL) y V_m , el volumen añadido de muestra (5 mL).

3.3.5. Concentración de hierro total en disolución.

La concentración de hierro total en disolución se determinó mediante un kit comercial (Spectroquant, Merck). El método analítico está basado en la reducción del Fe(III) existente a Fe(II) y posterior formación de un complejo estable de color violeta entre el Fe(II) y la ferrozina presente en el reactivo (Stookey, 1970). Dicho complejo coloreado se analiza espectrofotométricamente a una longitud de onda de 565 nm ($\epsilon_{565} = 27044 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Rodríguez y col. 2007).

Para llevar a cabo el análisis, en un vial se añadían 5 mL de muestra problema (diluida en los casos que fuese necesario) y tres gotas del reactivo comercial. Se agitaba bien la mezcla y se dejaba reposar. Transcurridos 2 minutos, se determinaba la absorbancia a 565 nm. Como blanco se tomaba el valor de la absorbancia a 565 nm de una disolución formada por 5 mL de agua ultrapura (Milli-Q, Millipore) y 3 gotas de reactivo.

La concentración de hierro total en disolución se determinaba en base a la Ley de Beer mediante la ecuación (3.4):

$$C_{\text{Fe}_T}, M = \frac{\text{Abs}_{565,m} - \text{Abs}_{565,\text{blanco}}}{\epsilon_{565} \cdot L} \cdot \frac{V_T}{V_m} \quad (3.4)$$

donde C_{FeT} es la concentración de hierro total en disolución presente en la muestra, expresada en moles/litro; $Abs_{565,m}$ es la absorbancia a 565 nm de la muestra; $Abs_{565,blanco}$, la absorbancia a 565 nm del blanco; ϵ_{565} , la absorptividad molar a 565 nm; L , el camino óptico ($L=1$ cm); V_T , el volumen total de la muestra con los reactivos (5 mL) y V_m , el volumen de la muestra.

En todos los análisis las muestras se pasaban a través de filtros de membrana hidrofílica PVDF de 0,45 μ m de tamaño de poro (Millex-HV Millipore).

3.3.6. Concentración de contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes estudiados fueron analizados mediante cromatografía líquida de alta resolución. A continuación se indican los detalles para los distintos tipos de compuestos según el bloque de experimentos realizado.

a) Mezcla de contaminantes emergentes en agua residual sintética.

La medida de la concentración de los compuestos seleccionados en este bloque de experimentos: acetaminofeno (AAF), antipirina (ANT), bisfenol A (BFA), cafeína (CAF), metoprolol (MET) y testosterona (TST) se llevó a cabo mediante un cromatógrafo Agilent HP Serie 1100 dotado de desgasificador, bomba cuaternaria, sistema de inyección automático y detector de absorbancia UV-Visible. El equipo constaba, además, de un software (HPCHEM) para el registro y tratamiento de datos. El análisis se realizó mediante elución isocrática utilizando como fase móvil una mezcla de acetonitrilo (disolvente A)/agua acidificada al 0,1 % v/v de H_3PO_4 (disolvente B) en distintas proporciones, las cuales se detallan en la *Tabla 3.7*. La fase estacionaria utilizada fue Kromasil C18 (Teknokroma) de tamaño de partícula 5 μ y tamaño de poro 100 Å, empacada en columnas de 15 \times 0,4 cm. La detección se realizó mediante medida de absorbancia. El volumen de inyección era de 100 μ L.

En la *Tabla 3.7* se indican las condiciones así como los tiempos de retención de los compuestos estudiados empleados para su detección en el equipo descrito.

Debe indicarse que para este análisis las muestras se pasaban previamente a través de filtros de membrana hidrofílica PVDF de 0,22 μm de tamaño de poro (Millex-HV Millipore).

Tabla 3.13. Condiciones para el análisis de los contaminantes emergentes seleccionados y dopados al agua residual sintética.

Compuesto	Proporción fase móvil: A/B (v/v)	Flujo, mL·min ⁻¹	Longitud de onda, nm	Tiempo de retención, min
AAF	15/85	1,00	244	2,9
ANT	15/85	0,65	240	11,0
BFA	50/50	1,00	220	3,9
CAF	15/85	0,65	275	5,9
MET	15/85	0,65	225	15,1
TST	50/50	1,00	250	4,4

b) Mezcla de contaminantes emergentes en disolución acuosa estudiados individualmente.

La concentración de estos contaminantes AAF, ANT, CAF, CRB, DCF, HCT, KET, MET y SMX se obtuvo de forma individual para cada uno de ellos empleando el mismo equipo descrito en el 3.3.6.a.

El análisis se realizó mediante elución isocrática empleando como eluyente A acetonitrilo y como eluyente B agua acidificada con H_3PO_4 al 0,1 %. Las condiciones del mismo se muestran en la *Tabla 3.8*.

c) Mezcla de contaminantes emergentes en agua residual urbana real.

La concentración de los fármacos estudiados en este bloque de experimentos AAF, ANT, CAF, CRB, DCF, HCT, KET, MET y SMX se determinó también mediante cromatografía líquida de alta resolución empleando un equipo Elite LaChrom dotado de desgasificador, bomba cuaternaria Hitachi L-2130, sistema de inyección automático Hitachi L-2200 y detector de haz de diodos Hitachi L-2455. El equipo consta, además, de software (EZChrom Elite) para el registro y tratamiento de datos. La separación de los compuestos se realizó por elución en gradiente con acetonitrilo (disolvente A) y agua acidificada al 0,1% v/v con ácido fórmico (disolvente B) según el

perfil de gradiente mostrado en la *Tabla 3.9*. La fase estacionaria utilizada fue Phenomenex Gemini C18 de tamaño de partícula 5 μ y tamaño poro 100 Å, empacada en columnas de 15 \times 0,3 cm. El tiempo total de análisis fue de 65 minutos, el flujo de 0,2 mL/min y el volumen de inyección de 99 μ L. Las muestras se pasaban a través de filtros de membrana hidrofílica PVDF de 0,22 μ m de tamaño de poro (Millex-HV Millipore). Las condiciones de detección se muestran en la *Tabla 3.10*.

Tabla 3.14. Condiciones para el análisis de los contaminantes emergentes seleccionados en el bloque de experimentos de la degradación de los mismos en disolución acuosa con TiO₂.

Compuesto	Proporción fase móvil: A/B (v/v)	Flujo, mL·min ⁻¹	Longitud de onda, nm	Tiempo de retención, min
AAF	15/85	0,65	244	3,1
ANT	18/85	1,00	240	7,4
CAF	15/85	0,65	273	5,8
CRB	40/60	1,00	285	4,0
DCF	40/60	1,00	275	25,4
HCT	15/85	1,00	271	6,0
KET	40/60	1,00	320	5,6
MET	15/85	0,65	225	13,1
SMX	40/60	1,00	260	3,2

Tabla 3.15. Gradiente empleado para la determinación mediante HPLC-Elite LaChrom de las concentraciones de los contaminantes emergentes dopados al agua residual urbana.

t, min	% Eluyente A	% Eluyente B
0,0	10	90
40,0	100	0
40,1	10	90
65,0	10	90

Tabla 3.16. Condiciones para el análisis de los contaminantes emergentes seleccionados y dopados al agua residual urbana.

Compuesto	Longitud de onda, nm	Tiempo de retención, min
AAF	243	9,5
ANT	243	17,9
CAF	205	15,3
CRB	211	27,2
DCF	277	36,3
HCT	223	16,7
KET	321	28,7
MET	223	14,0
SMX	267	21,6

3.3.7. Concentración de ácido *p*-clorobenzoico

La determinación de la concentración de este compuesto se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución en el equipo HPLC Elite LaChrom descrito en el apartado anterior. El análisis se llevó a cabo mediante elución isocrática empleando como fase móvil una mezcla de acetonitrilo y agua acidificada con H_3PO_4 al 0,1% en volumen en una proporción de mezcla de 50/50 (v/v). La fase estacionaria fue la misma que la utilizada en el apartado anterior, y la detección del compuesto se realizó mediante medida de absorbancia a 238 nm. El flujo de la fase móvil fue de 0,7 mL/min y se inyectaba un volumen de muestra de 99 μ L. El tiempo de retención del ácido *p*-clorobenzoico fue de 2,4 min.

3.3.8. Concentración de nitratos

La concentración de iones nitratos se determinó por dos métodos distintos, fotométricamente y mediante cromatografía iónica. A continuación se detallan los procedimientos.

a) Fotometría

Para este análisis se utilizó un kit comercial de medida de nitratos de Spectroquant® en un rango de 0,9 a 88,5 $mg \cdot L^{-1}$. El análisis se basa en la formación de un nitrocompuesto derivado del ácido benzoico al reaccionar

los iones nitrato con ácido sulfúrico concentrado. El compuesto formado tiene un color rojo que permite su determinación espectrofotométrica.

El análisis se llevó a cabo siguiendo las indicaciones del fabricante utilizando cubetas de 1 cm de camino óptico y realizando la medición fotométrica a través de un espectrofotómetro ThermoSpectronic Helios- α a una longitud de onda de 525 nm.

Para su cuantificación se realizó previamente la recta de calibrado mediante patrones de nitrato de concentración conocida comprendida entre 0-45,0 mg·L⁻¹ de NO₃⁻.

La *expresión (3.5)* relaciona la absorbancia a 525 nm y la concentración de NO₃⁻ en la muestra ($R^2 > 0,99$).

$$C_{\text{NO}_3^-}, \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 59,8 \cdot (\text{Abs}_{525,\text{m}} - \text{Abs}_{525,\text{blanco}}) \cdot \frac{V_T}{V_m} \quad (3.5)$$

siendo $C_{\text{NO}_3^-}$ la concentración de nitratos expresada en mg·L⁻¹; $\text{Abs}_{525,\text{m}}$ y $\text{Abs}_{525,\text{blanco}}$ las medidas de la absorbancia a una longitud de onda de 525 nm de la muestra y del blanco, respectivamente; V_T el volumen total de reactivos y muestra en el vial de análisis y V_m el volumen de muestra a analizar.

b) Cromatografía iónica

La determinación mediante cromatografía iónica se realizó mediante el método descrito en el *apartado 3.3.16*.

3.3.9. Concentración de nitrógeno amoniacal

La concentración de nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺) se determinó empleando el test comercial de Merck Spectroquant® NH₄⁺.

El N-NH₄⁺ se presenta tanto en forma de iones amonio (NH₄⁺) como en forma de amoníaco existiendo un equilibrio en función del pH del medio. En solución fuertemente alcalina sólo se encuentra como amoníaco, que por reacción con un agente clorante forma monocloramina, la cual

reacciona con timol para dar un derivado de color azul de indofenol, cuya concentración puede determinarse fotométricamente.

Para llevar a cabo el análisis se siguió el procedimiento indicado por el fabricante, realizando la medida espectrofotométrica de la mezcla resultante a una longitud de onda de 692 nm y a través de una cubeta de 1 cm de camino óptico.

Para su cuantificación se preparó previamente la recta de calibrado mediante patrones de amonio de concentración conocida comprendida entre 0,05-3,0 mg·L⁻¹ de N-NH₄⁺.

La *expresión (3.6)* relaciona la absorbancia a 690 nm y la concentración de N-NH₄⁺ en la muestra ($R^2 > 0,99$).

$$C_{N-NH_4^+}, \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 81,5 \cdot (\text{Abs}_{690,m} - \text{Abs}_{690,\text{blanco}}) \cdot \frac{V_T}{V_m} \quad (3.6)$$

siendo $C_{N-NH_4^+}$ la concentración determinada de nitrógeno en forma amoniacal, expresada en mg·L⁻¹; $\text{Abs}_{690,m}$ y $\text{Abs}_{690,\text{blanco}}$ las medidas de la absorbancia a una longitud de onda de 690 nm de la muestra y del blanco, respectivamente; V_T el volumen total de reactivos y muestra en el vial de análisis y V_m el volumen de muestra a analizar.

3.3.10. Concentración de nitrógeno total (N_T).

El nitrógeno total de las distintas muestras analizadas durante este trabajo se llevó a cabo mediante una técnica fotométrica la cual se detalla a continuación, filtrando previamente las muestras a través de filtros de membrana hidrofílica Millex-HV de Millipore de 0,45 μm de tamaño de poro.

La determinación de la concentración de N_T en las muestras de agua residual urbana se realizó empleando unas cubetas comerciales LCK 238 LatoN de Hach-Lange para un rango de medida de 1-16 mg·L⁻¹, un digestor LT200 y un espectrofotómetro DR2800 de Hach-Lange con detector de código de barras para los viales comerciales.

Este método se fundamenta en que todos los compuestos que contengan tanto nitrógeno orgánico como inorgánico se oxidan a nitrato por digestión con peroxodisulfato. En solución sulfúrica y fosfórica los iones nitratos reaccionan con 2,6-dimetilfenol formando el compuesto 4-nitro-2,6-dimetilfenol que se determina fotométricamente.

Para llevar a cabo el análisis se siguió el procedimiento indicado por el fabricante.

3.3.11. Concentración de oxígeno disuelto ($C_{O_2,dis}$).

La medida de la concentración de oxígeno en disolución se realizó utilizando un medidor de oxígeno disuelto YSI Model 58 con sonda de medida en campo YSI 5739. El equipo permite la medida $C_{O_2,dis}$ tanto en $mg \cdot L^{-1}$ como en % de aire saturado. Dispone de compensación automática de temperatura, corrección automática de salinidad y presión atmosférica. La sonda usa membranas tipo Clark recubierta con sensores polarográficos y termistores incorporados para la medida y compensación de la temperatura. Cuando una corriente polarizada se aplica en el sensor, el oxígeno que atraviesa la membrana reacciona con el cátodo de oro provocando una corriente fluida.

El calibrado se realizaba diariamente y el mantenimiento del electrodo se realizaba regularmente siguiendo el procedimiento descrito por el fabricante.

3.3.12. Concentración de ozono en fase líquida ($C_{O_3,dis}$).

Para la determinación de la concentración de ozono en disolución acuosa de las muestras de reacción en las que se empleaba ozono como oxidante, se utilizó el método propuesto por Bader y Hoigné (1981), basado en la decoloración que sufre el 5,5',7-indigotrisulfonato de potasio (índigo carmín) al reaccionar con ozono.

El análisis se realizaba preparando un vial con 4 mL de índigo carmín de concentración $2,5 \times 10^{-4}$ M (preparado según el apartado 3.2.5) y añadiendo 2 mL de la muestra problema. Después de ser agitada se medía

la absorbancia de la mezcla a 600 nm mediante una cubeta de 1 cm de camino óptico. Como blanco se utilizaba una muestra preparada en idénticas condiciones pero añadiendo 2 mL de agua residual inicial.

De acuerdo con la Ley de Beer (*ecuación (3.2)*), en ausencia de cualquier otra especie que absorba radiación a la misma longitud de onda de medida (600 nm), se determina la concentración de ozono disuelto según la siguiente ecuación:

$$C_{O_3,dis}, M = \frac{(Abs_{600,blanco} - Abs_{600,m})}{\epsilon_{600} \cdot L} \cdot \frac{V_T}{V_m} \quad (3.7)$$

siendo $C_{O_3,dis}$ la concentración de ozono en disolución de la muestra (M); $Abs_{600,blanco}$ la absorbancia a 600 nm del blanco; $Abs_{600,m}$ la absorbancia de la muestra a 600 nm; ϵ_{600} , la absortividad molar del índigo carmín a 600 nm ($20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); L, el camino óptico (L=1 cm); V_T , el volumen total de la muestra con los reactivos (6 mL) y V_m , el volumen de la muestra (2 mL).

3.3.13. Concentración de ozono en fase gas ($C_{O_3,g}$)

La concentración de ozono en fase gaseosa se determinaba en continuo mediante analizadores de ozono ANSEROS OZOMAT GM. El análisis se basa en la medida de la absorbancia a 254 nm por parte de la corriente gaseosa. El ozono presente en el gas de ser analizado, era destruido mediante la acción del catalizador ANSEROS nº 72007. El aparato expresa la medida de ozono en $\text{g O}_3 \cdot \text{m}^{-3}$.

3.3.14. Concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

La concentración de peróxido de hidrógeno se puede determinar mediante distintos métodos en función del rango de concentración esperado en la disolución. En este trabajo se ha determinado mediante espectrofotometría para concentraciones de H_2O_2 comprendidas entre 3×10^{-7} y $5 \times 10^{-5} \text{ M}$, siguiendo el método propuesto por Masschelein y col., (1977). El método se basa en la oxidación de cobalto (II) por el peróxido de hidrógeno en presencia de bicarbonato, lo que da lugar a un complejo de carbonatocobalto (III) que presenta distintos máximos de absorbancia a

260, 440 y 635 nm. La determinación de la concentración de H₂O₂ se realizó a 260 nm dada la elevada absorptividad molar a dicha longitud de onda (26645 M⁻¹cm⁻¹) del complejo formado.

Para llevar a cabo el análisis, se preparaban una serie de viales a los que se añadía 0,5 mL de una disolución de 4 g·L⁻¹ de cobalto (II), 0,5 mL de una disolución de 10 g·L⁻¹ de hexametáfosfato de sodio (calgón), 10 mL de una disolución saturada de bicarbonato de sodio y 1 mL de la muestra a analizar. Además, se preparaba un blanco sustituyendo el volumen de muestra por agua Milli-Q. A continuación se agitaban las mezclas y tras 10-15 minutos se procedía a medir su absorbancia a la longitud de onda indicada, utilizando para ello una cubeta de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

Debido a que pueden existir interferencias en el análisis por la presencia de cualquier compuesto en la mezcla a analizar que absorba radiación de 260 nm, se preparaba una segunda serie en iguales condiciones que la anterior pero sustituyendo los 0,5 mL de disolución de cobalto (II) por 0,5 mL de agua Milli-Q.

Teniendo en cuenta la Ley de Beer (*ecuación (3.2)*), la concentración de H₂O₂ en la muestra (C_{H₂O₂}, M) puede determinarse a través de la *expresión (3.8)*:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, M = \frac{(\text{Abs}_{\text{m-Co}} - \text{Abs}_{\text{m-Sin Co}}) - (\text{Abs}_{\text{blanco-Co}} - \text{Abs}_{\text{blanco-Sin Co}})}{\epsilon_{260} \cdot L} \cdot \frac{V_T}{V_m} \quad (3.8)$$

siendo Abs_{m-Co} y Abs_{m-Sin Co} y Abs_{blanco-Co} y Abs_{blanco-Sin Co} las medidas de absorbancia a 260 nm de la muestra y del blanco, respectivamente, con y sin disolución de cobalto (II); ε₂₆₀ es la absorptividad molar a 260 nm del complejo de cobalto (III) (26645 M⁻¹cm⁻¹); L el camino óptico (1 cm); V_T el volumen total de mezcla en el vial (12 mL en todos los casos) y V_m el volumen de muestra en el vial (1 mL).

3.3.15. Concentración de polifenoles totales (PT).

El análisis para determinar la concentración en polifenoles totales en disolución se realizó mediante el método propuesto por Singleton y Rossi (1965). En medio básico, el conjunto de los compuestos polifenólicos

se oxida por la acción del reactivo de Folin-Ciocalteu, constituido por una mezcla de ácidos fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) y fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$), los cuales se reducen dando lugar a la aparición de una mezcla de óxidos de tungsteno (W_8O_{23}) y de molibdeno (Mo_8O_{23}) que presentan una coloración azul, cuya absorbancia a 740 nm es directamente proporcional al contenido en PT.

Se procedió añadiendo a un vial 0,75 mL de reactivo de Folin-Ciocalteu y 0,75 mL de agua Milli-Q, a los que se adicionaban 7,5 mL de muestra problema. Se agitaba bien la mezcla y, transcurridos 6 minutos, se añadían 6 mL de disolución de carbonato sódico (20% en peso), agitando nuevamente la mezcla y manteniéndola a continuación en reposo y en la oscuridad durante 1-2 horas. Transcurrido ese tiempo se medía el valor de absorbancia de la mezcla a 740 nm.

Teniendo presente la Ley de Beer (*ecuación (3.2)*), la concentración de PT se determina mediante la *expresión (3.9)*:

$$PT = \frac{(Abs_m - Abs_{blanco})}{\epsilon_{740} \cdot L} \cdot \frac{V_T}{V_m} \quad (3.9)$$

donde PT es la concentración de polifenoles totales en disolución (M); Abs_m , es la absorbancia de la muestra a 740 nm; Abs_{blanco} , la absorbancia del blanco a 740 nm; ϵ_{740} , la absortividad molar a 740 nm del complejo formado; L, el camino óptico (L=1 cm); V_T , el volumen total (15 mL) y V_m , el volumen de muestra (7,5 mL).

La reducción de los ácidos fosfotúngstico y fosfomolibdico depende directamente de la capacidad antioxidante de los PT presentes. Dicha capacidad depende, a su vez, de la naturaleza de los mismos (por ejemplo, del número de sustituyentes hidroxilo en el/los anillo/s). Por este motivo se decidió elegir un compuesto de referencia que contenga polifenoles para determinar el coeficiente de extinción molar. Se seleccionó el bisfenol A, de manera que los resultados se expresan como moles equivalentes de bisfenol A por litro, es decir, la cantidad de bisfenol A que existiría en la disolución si la señal espectrofotométrica (Abs_{740}) fuese debida únicamente a dicho compuesto. Para ello, se prepararon disoluciones patrones del compuesto seleccionado, se trataron las muestras de la forma descrita y se determinó la absorbancia de las mismas a 740 nm. Con los resultados, en

consonancia con la Ley de Beer (*ecuación (3.2)*), se realizó un ajuste de la señal de absorbancia leída a 740 nm frente a la concentración conocida de bisfenol A en las muestras (corregida la dilución de las mismas con los reactivos). Este ajuste condujo a una línea recta de cuya pendiente se obtuvo el valor del parámetro ϵ_{740} , resultando ser de $15200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Por otro lado se debe tener en cuenta que, las especies de Fe(II) en la muestra se oxidan a Fe(III) en presencia del reactivo de Folin-Ciocalteu . A la vez, aunque en pequeña extensión, se produce la reducción de los ácidos fosfotúngstico y fosfomolibdico dando lugar a una interferencia en la determinación de PT, por lo que esta contribución debe tenerse en cuenta y corregirse. Para ello se prepararon disoluciones de Fe(II) de concentración conocida, se procesaron las muestras con los reactivos siguiendo el mismo procedimiento anterior y se determinó la absorbancia de las mezclas resultantes a 740 nm. Del ajuste lineal realizado de la absorbancia medida frente a la concentración de Fe(II) en disolución , se obtuvo para esta especie un valor de $\epsilon_{740, \text{Fe(II)}} = 1983 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Teniendo en cuenta lo anterior, en los casos en los que se encuentra presente el Fe(II) debe utilizarse la *ecuación (3.10)* resultante de la corrección de la *expresión (3.9)*.

$$PT = \frac{(Abs_m - Abs_{blanco}) - \epsilon_{740, \text{Fe(II)}} \cdot C_{\text{Fe(II)}} \cdot \frac{V_T}{V_m}}{\epsilon_{740} \cdot L} \quad (3.10)$$

donde $C_{\text{Fe(II)}}$ es la concentración de Fe(II) en disolución presente en la muestra (determinada tal como se ha descrito en el *apartado 3.3.4*) y $\epsilon_{740, \text{Fe(II)}}$ la absortividad molar de los complejos azules formados en presencia de Fe(II).

3.3.16. Concentración de algunos ácidos carboxílicos e iones.

En los ensayos secuenciales de oxidación, se determinó la concentración de distintos ácidos orgánicos de cadena corta, así como la presencia de algunos iones inorgánicos mediante cromatografía iónica utilizando un cromatógrafo Metrohm 881 Compact IC pro dotado de un desgasificador, bombas peristálticas y bomba de alta presión, columna Metrosep A Supp 7 (150,0 × 4,0 mm y 5 μm de diámetro de partícula), un autoinyector 881 Compact IC pro y software MagIC Net™ para el registro y procesado de datos.

El análisis se realizó mediante elución en gradiente con carbonato sódico anhidro 0,6 mM (disolvente A) y carbonato sódico anhidro 35,6 mM (disolvente B) siguiendo el perfil mostrado en la *Tabla 3.11*. El tiempo total de análisis fue de 65 minutos debido a que con este método también se separan otro tipo de iones. El flujo de fase móvil fue de 0,7 mL·min⁻¹ y el volumen de inyección 20 µL. Las muestras se filtraban a través de filtros de membrana hidrofílica PVDF de 0,22 µm de tamaño de poro (Millex-HV Millipore). Para las medidas en agua residual las muestras se diluían.

Tabla 3.17. Gradiente empleado para la determinación de diversos iones mediante cromatografía iónica.

t, min	% Eluyente A	% Eluyente B
0	100	0
15	100	0
24	90	10
50	60	40
51	100	0
65	100	0

En la *Tabla 3.12* se indican los distintos compuestos analizados, así como los tiempos de retención de los mismos para el método descrito.

Tabla 3.18. Compuestos analizados y tiempos de retención de los mismos.

Compuesto	tr, min
Fluoruro	7,25
Acetato	8,45
Propionato	9,04
Formiato	9,58
Piruvato	10,34
Cloruro	13,1
Nitrito	16,93
Bromuro	22,53

Compuesto	tr, min
Dicloroacetato	23,69
Nitrato	24,77
Fosfato	34,45
Sulfato	35,67
Succinato	37,55
Oxalato	38,04
Fumarato	43,99
Muconato	47,65

3.3.17. Demanda Biológica de Oxígeno a los cinco días (DBO₅).

La demanda biológica de oxígeno de un agua (DBO, mg O₂·L⁻¹) representa la cantidad de oxígeno consumida por microorganismos aerobios al degradar la materia orgánica presente en la misma (Xu y Hasselblad, 1996). Por tanto, puede considerarse como una medida de la biodegradabilidad de un agua en condiciones aerobias. El período de incubación considerado como más adecuado en esta medida es de cinco días, DBO₅ (APHA, 1992).

La demanda biológica de oxígeno se determinó mediante el método manométrico, basado en el respirómetro de Warburg (Means y Anderson, 1981). Para ello, se utilizó un equipo ST- Oxitop® WTW modelo 602, en el que la variación de presión es medida mediante sensores electrónicos.

El volumen del agua a utilizar en el análisis depende del valor esperado de DBO₅ (ver Tabla 3.13). Para un agua residual urbana el valor de la DBO₅ suele estar entorno al 80% de la DQO (Weijers, 1999).

En la botella ámbar de 0,5 L, provista de agitador magnético, se introducía el volumen de agua seleccionado junto con el inóculo (se utilizó un lodo activado procedente de La EDAR Rincón de Caya de Badajoz, aclimatado al agua residual) y disolución inhibidora de nitrificación (disolución 5 g·L⁻¹ de alitiurea, 20 gotas por litro). En la parte superior de la botella se disponía un pozo de caucho en el que se introducían 2 ó 3 lentejas de NaOH. La botella se cerraba con un cabezal Oxitop® dotado de sensor de temperatura, presión y tiempo y se incubaba bajo agitación en la oscuridad a 20 °C. Durante el tiempo que dura el proceso, las bacterias consumen oxígeno que se encuentra disuelto en el agua, al tiempo que liberan CO₂, que es absorbido por las lentejas de NaOH. La depresión que se produce es registrada por el cabezal Oxitop®, que dispone del calibrado correspondiente para suministrar el dato de DBO₅ en mg O₂·L⁻¹. Para el valor definitivo debe tenerse en cuenta el factor de multiplicación según el volumen de muestra incubado (Tabla 3.13).

Tabla 3.19. Valores de volumen de muestra (V_m) a analizar en función del rango de DBO estimado y el factor de corrección a aplicar.

V_m (mL)	Rango de medida ($\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$)	Factor
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20
43,5	0-2000	50

3.3.18. Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno de un agua (DQO) es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia presente en la misma (orgánica e inorgánica). Para determinar este parámetro se siguió el método propuesto por Moore y col. (1949), basado en la oxidación con dicromato de potasio en medio sulfúrico y en caliente ($148\text{ }^\circ\text{C}$), utilizando sulfato de plata como catalizador. Al medio de reacción se añadió sulfato de mercurio para evitar la posible interferencia debida a la presencia de iones cloruro, ya que el ión mercurio (II) se combina con dichos iones formando cloruro de mercurio (II), que precipita. La medida se basa en la determinación fotométrica del exceso de ión dicromato.

La determinación se llevó a cabo utilizando un equipo Dr. Lange formado por cubetas-test, bloque termostático y fotómetro. Las cubetas-test empleadas fueron las correspondientes según el rango de DQO en el que se encontrase la muestra analizada.

Antes del análisis y en función del tipo de DQO a cuantificar (total/soluble), las muestras podrían ser centrifugadas (3500 r.p.m., 10 minutos) o filtradas (filtros de membrana hidrofílica PVDF de $0,45\text{ }\mu\text{m}$, Millex HV-Millipore).

3.3.19. Intensidad de la radiación incidente.

a) Actinometría

Se efectuaron ensayos de actinometría para determinar la intensidad de radiación de las lámparas de luz negra (UV-A) empleadas en este trabajo. Para ello se siguió el método propuesto por Hatchard y Parker (1956), basado en la reducción fotoquímica del complejo ferrioxalato de sodio, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, en medio ácido diluido.

Se cargaba el reactor con 0,8 L de disolución de ácido perclórico/perclorato de sodio de pH 3 y fuerza iónica 0,03 M, se conectaban las lámparas, el sistema de agitación mecánico y el sistema de burbujeo de nitrógeno. Transcurridos 30 minutos, se añadían 200 mL de disolución de actinómetro (*ver apartado 3.2.9*) para obtener una concentración final de 5×10^{-3} M. A partir de este instante, a intervalos de tiempo se tomaban muestras de reacción y se determinaba la concentración del Fe(II) formado.

b) Radiometría

El foto-reactor solar lleva acoplado un radiómetro UV-A de banda ancha, ACADUS 85-PLS (Ecosystem Environmental Services, S.A), que permite determinar la potencia solar instantánea en un rango del espectro solar, entre 280 y 380 nm, así como la energía que llega a la superficie expuesta de los equipos durante un intervalo de tiempo definido. Este radiómetro consta de fotodiodo de silicio de espectrometría de precisión dotado de filtro de alta calidad de banda ancha con pico de medición a 330 nm (con un rango de respuesta comprendido entre 280 y 380 nm). La señal analógica recibida por el radiómetro es enviada a un integrador modelo DS-4200 (DESIN Instruments S.A) donde se obtiene la lectura digital de la potencia UV-A solar y la energía acumulada por el sistema (en base a la superficie expuesta) desde el inicio del proceso. En el cuadro de control también puede leerse la temperatura del agua existente en el depósito (°C).

3.3.20. Sólidos totales en suspensión en el licor mezcla (MLSS) y sólidos volátiles en suspensión en el licor mezcla (MLVSS).

La determinación de sólidos en suspensión (totales y volátiles) en las muestras para cuantificar la cantidad de biomasa presente en los tratamientos biológicos se realizó mediante gravimetría (métodos estándar 2540 D y 2540 E, Eaton y col., 2005), utilizando una balanza Mettler Toledo AB204-S.

En primer lugar se pesaba una cápsula de porcelana limpia y seca (P_0), seguidamente se tomaban 40 mL de muestra y se centrifugaba a 3500 rpm durante 15 min. Se retiraba el sobrenadante y todo el sólido del fondo se trasvasaba a la cápsula de porcelana y se llevaba a una estufa para su secado a 105 °C durante al menos 12 h. Transcurrido ese tiempo, se enfriaba en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente y se pesaba nuevamente (P_1). Los sólidos en suspensión totales (MLSS) se calculan mediante la expresión:

$$\text{MLSS, g} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{(P_1 - P_0)}{V_m} \quad (3.11)$$

siendo V_m el volumen total de muestra correspondiente a 0,04 L.

A continuación, el residuo producido en la determinación de los sólidos totales en suspensión se calcinaba en un horno mufla Raypa modelo HM a una temperatura de 550 °C durante 2 h. Tras este periodo de tiempo, se enfriaba la cápsula en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente y se volvía a pesar (P_2), calculándose los sólidos volátiles en suspensión a través de la *expresión (3.12)*.

$$\text{MLVSS, g} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{(P_1 - P_2)}{V_m} \quad (3.12)$$

3.3.21. pH y conductividad.

La medida de pH se realizaba mediante potenciometría utilizando un pH-metro Crison GLP 21+, para un intervalo de pH comprendido entre 0 y 14 unidades y un intervalo de temperatura entre 0 y 80 °C. El electrodo se

calibraba diariamente con disoluciones tampón de pH 4, 7 y 9, siguiendo el manual del instrumento.

La conductividad de las muestras de agua se midió con un conductímetro Crison 524, calibrado con una disolución patrón de cloruro de potasio de concentración 0,01 M (conductividad $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C).

3.3.22. Turbidez.

La turbidez es una medida del grado de reducción de transparencia causada por la presencia de sólidos en suspensión. Para llevar a cabo el análisis se ha empleado un turbidímetro Hanna HI 93414. Dicho instrumento mide en unidades nefelométricas de turbidez (NTU), en un rango de 0,00 a 1000 NTU. Antes de su uso el equipo se calibraba con la ayuda de las suspensiones patrón de distinta turbidez suministradas por Hanna Instruments.

3.3.23. Índice Volumétrico de Lodos (IVL)

El IVL es un test de sedimentabilidad introducido para la cuantificación de las propiedades de los lodos activos. El IVL se define como el volumen en mililitros ocupado por 1 gramo de sólidos en suspensión del líquido mezcla (MLSS), expresado en peso seco, después de sedimentar durante 30 minutos. Un elevado valor de IVL indica un lodo con malas características de sedimentación.

El procedimiento consiste en introducir 1000 mL del licor mezcla en una probeta de 1L graduada con tapón esmerilado, que una vez cerrado y después de agitar se dejaba sedimentar durante 30 min. Transcurrido ese tiempo se toma la lectura del volumen de la interfase sólido-líquido (V_{30}) y se aplica la *expresión (3.13)*. En la práctica, cuando se obtienen valores mayores de $150 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ se puede apreciar una muy baja sedimentación y compactación en el sedimentador, asociándose a problemas de *bulking*. En la siguiente tabla se muestre una clasificación del lodo en función del IVL.

$$\text{IVL, mL} \cdot \text{g}^{-1} = \frac{V_{30}}{\text{MLSS}} \quad (3.13)$$

Tabla 3.20. Clasificación de la sedimentabilidad de los lodos en función del parámetro IVL (Wanner, 1994)

Tipo de Lodo	IVL (mL·g ⁻¹)
Buena sedimentación	< 100
Ligera	100 – 200
Bulking	> 200

3.3.24. Velocidad de Sedimentación por Zonas (VSZ)

La velocidad de sedimentación es función de la concentración de sólidos existente inicialmente en la suspensión. Este parámetro permite conocer la velocidad con que los lodos presentes en el clarificador secundario logran sedimentar. Un lodo fácilmente sedimentable presenta una velocidad de sedimentación por zona (VSZ) elevada, de aproximadamente 6 m·h⁻¹.

El procedimiento para su determinación es similar al del *apartado anterior*, realizándose ambos simultáneamente. El proceso de sedimentación por zonas en una probeta se muestra en la *Figura 3.1*.

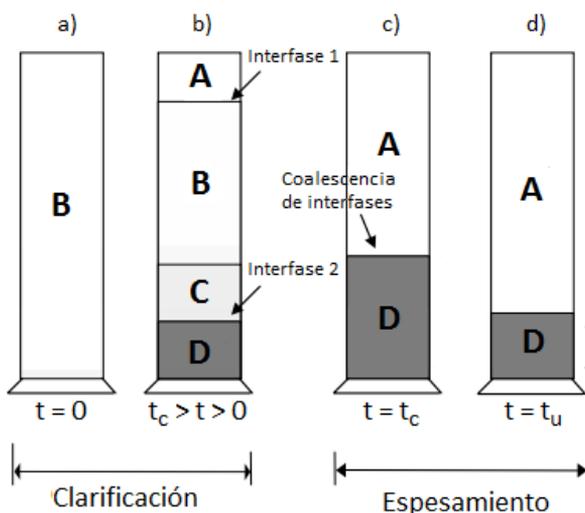


Figura 3.1.- Proceso de sedimentación por zonas en una probeta

Se pueden diferenciar en este proceso distintas etapas. En la *Figura 3.1 a)* el sólido, que se encuentra con una concentración inicial de lodos C_0 , comienza a sedimentar uniformemente (*Figura 3.1 b)*), estableciéndose una Interfase 1 entre la superficie de la capa de sólidos (B) que sedimentan y el líquido clarificado sobrenadante (zona A), el cual va creciendo a la misma velocidad, VSZ.

Bajo estas dos zonas de velocidad uniforme, simultáneamente, se producen otras dos zonas. Una es de acumulación y compactación de los lodos en suspensión en el fondo de la probeta, dando lugar a la zona de compactación (zona D). En esta zona la concentración de sólidos en suspensión es también uniforme y la interfase 2 avanza en sentido ascendente en la probeta con una velocidad constante V . Entre la zona B y la zona de compactación se encuentra una zona de transición llamada zona de espesamiento (zona C), en la que la velocidad de sedimentación de los sólidos disminuye debido al incremento de la viscosidad y de la densidad de la suspensión, cambiando la concentración C_0 de sólido gradualmente entre la correspondiente a la zona interfacial y la de la zona de compactación.

Las zonas B y C pueden llegar a encontrarse, dando lugar a la coalescencia de interfases en el denominado momento crítico, t_c , desapareciendo así la zona de transición (*Figura 3.1 c)*).

El procedimiento para determinar VSZ consiste en ir anotando en intervalos de tiempo definidos la altura de la interfase sólido-líquido en la probeta graduada. Se representa la altura (cm) frente al tiempo de sedimentación (min) (*Figura 3.2*) y de la pendiente correspondiente a la zona de velocidad a la cual las partículas en suspensión sedimentan antes de alcanzar la concentración crítica se obtiene el valor de VSZ.

3.3.25. Velocidad de Utilización de Oxígeno (VUO) o Tasa de Utilización de Oxígeno.

Los microorganismos presentes en el licor mezcla del proceso de lodos activos consumen oxígeno para su crecimiento, mantenimiento y producción. La velocidad a la que utilizan el oxígeno, VUO, se puede considerar como una medida de la actividad biológica.

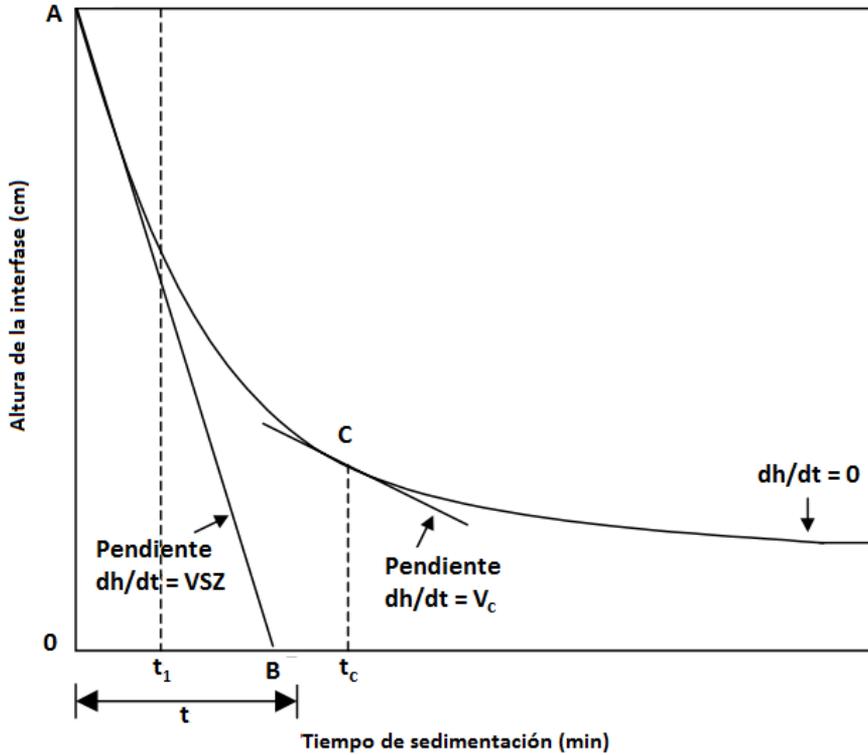


Figura 3.2.- Representación gráfica de la altura de la interfase frente al tiempo de sedimentación.

Valores altos de VUO indican alta actividad biológica, por el contrario, valores bajos indican menor actividad.

La velocidad de utilización de oxígeno se determina midiendo la concentración de oxígeno disuelto ($C_{O_2,dis}$) en períodos de tiempo determinados previamente. Para ello se llena un frasco con el licor mezcla y se introduce la sonda de oxígeno rebosando el líquido sobrante para que no quede ninguna cámara de aire en el interior del frasco. El frasco tiene el cuello de la botella del mismo ancho que la sonda de oxígeno de forma que al introducir ésta en el mismo queda ajustado impidiendo que entre aire atmosférico al interior del recipiente. El valor de VUO se corresponde con la pendiente de la caída más rápida de oxígeno al representar el valor medido

de $C_{O_2,dis}$ frente al tiempo. Los resultados suelen expresarse en $mg\ O_2 \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ o en $mg\ O_2 \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$.

3.3.26. Velocidad específica de consumo de oxígeno (VEVO).

La velocidad o tasa específica de consumo de oxígeno es mejor indicador de la actividad biológica que el parámetro VUO ya que tiene en cuenta la concentración de MLVSS del licor mezcla. Éste se calcula a partir del VUO mediante la *expresión (3.14)*:

$$VEVO, mg\ O_2 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1} = \frac{VUO}{MLVSS} \quad (3.14)$$

3.4. INSTALACIONES EXPERIMENTALES

A continuación se describen de forma detallada las instalaciones experimentales utilizadas así como el procedimiento general de uso de las mismas.

3.4.1. Ensayos de fotólisis o fotocatalisis con luz negra

Los estudios de degradación fotolítica y fotocatalítica de contaminantes emergentes en los que se empleaban lámparas de luz negra (UV-A) como fuente de radiación, se llevaron a cabo en una instalación como la que se muestra en la *Figura 3.3* de forma esquematizada.

La instalación consistía en una caja de madera de dimensiones $50 \times 30 \times 30$ cm recubierta en su interior por una lámina de aluminio cuya misión es reflejar hacia el interior del reactor la radiación que no incide directamente al mismo, mejorando así el proceso. Sobre dos caras internas de la caja y en esquinas opuestas se disponían las lámparas tubulares de luz negra (LAMP15TBL HQPOWER™ de 15 W de potencia nominal cada una de ellas, de dimensiones 45 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro, fabricadas por Velleman®). En el interior de la caja, sobre un soporte, se situaba el reactor donde se llevaba a cabo el proceso.

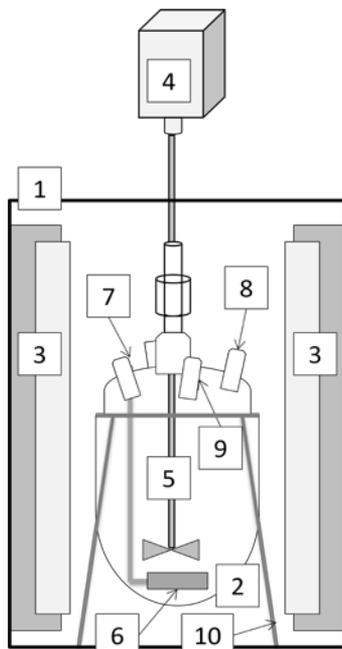


Figura 3.3.- Instalación para ensayos de fotólisis y de oxidación fotocatalítica (UV-A). 1: carcasa de madera; 2: reactor de vidrio borosilicatado; 3: lámparas de luz negra y soporte; 4: agitador mecánico de varilla; 5: varilla de vidrio; 6: placa difusora; 7: entrada de gases; 8: salida de gases; 9: toma de muestras; 10: soporte reactor.

En este trabajo se han utilizado tres tipos de reactores, todos ellos de vidrio borosilicatado, de diferentes volúmenes y geometrías. El primero de los reactores empleados era cilíndrico de fondo esférico, de 1 L de capacidad (195 mm de altura y 105 mm de diámetro), el segundo era esférico de 5 L de capacidad (230 mm de diámetro) y el último de geometría cilíndrica, de fondo plano y también 5 L de capacidad (278 mm de altura y 180 mm de diámetro). Los reactores tenían una tapa de vidrio borosilicatado con cinco bocas de distinto tamaño. En los sistemas en los que se burbujeaba algún gas, se utilizaba una de las bocas de la tapa para alimentar la corriente gaseosa mediante una placa de vidrio porosa que difundía el gas en el interior de la disolución para favorecer la superficie de transferencia gas-líquido. Una segunda boca se empleaba para la salida de

gases, a través de otra se tomaban las muestras necesarias y finalmente, la boca central permitía la entrada de un sistema de agitación que consistía en un motor de agitación mecánica Heidolph RZR 2020 al cual se le acoplaba una varilla de vidrio de paleta plana (50 cm de longitud).

Para el estudio de la degradación fotocatalítica de CEs en disolución acuosa empleando TiO₂ P25, la instalación empleada era similar a excepción del tipo de agitación y del reactor empleado. La agitación era magnética mediante una placa magnética (Agimatic-E, P. Selecta®) para soportar al reactor que inducía la agitación de la barra magnética recubierta de teflón ubicada en el fondo del reactor, para facilitar la mezcla de la disolución. El reactor empleado en estas experiencias era un recipiente cilíndrico de vidrio borosilicatado de 4 L de capacidad (24 cm de altura y 15 cm de diámetro), abierto a la atmósfera. El reactor estaba provisto de una alimentación de aire con el que se burbujeaba el medio de reacción. La toma de muestra se realizaba a través de una jeringa que se introducía por la parte superior del reactor.

3.4.2. Ensayos de fotólisis o fotocatalisis con luz solar

En los ensayos de degradación fotolítica y fotocatalítica de contaminantes emergentes en los que se empleaba radiación solar se utilizó una instalación como la que se muestra en la *Figura 3.4* de forma esquematizada.

La instalación consistía en un reactor solar formado por 4 tubos de vidrio borosilicatado de bajo contenido en hierro (32 mm de diámetro, 1,4 mm de espesor y 750 mm de largo, conectados en serie mediante codos), con sus correspondientes espejos de óptica CPC (colectores cilíndrico parabólico compuestos) de aluminio anodizado. La superficie total de captación es de 0,25 m² (volumen irradiado de 1,8 L). Todas las tuberías y válvulas están fabricadas en polipropileno, así como las válvulas provistas para la toma de muestras, situadas antes y después de los tubos de vidrio. El sistema está soportado sobre una estructura de aluminio inclinada 45° sobre la horizontal (latitud de la ciudad de Badajoz: 38° 52' 59" Latitud Norte) y está dotado de ruedas para facilitar su transporte y movilidad.

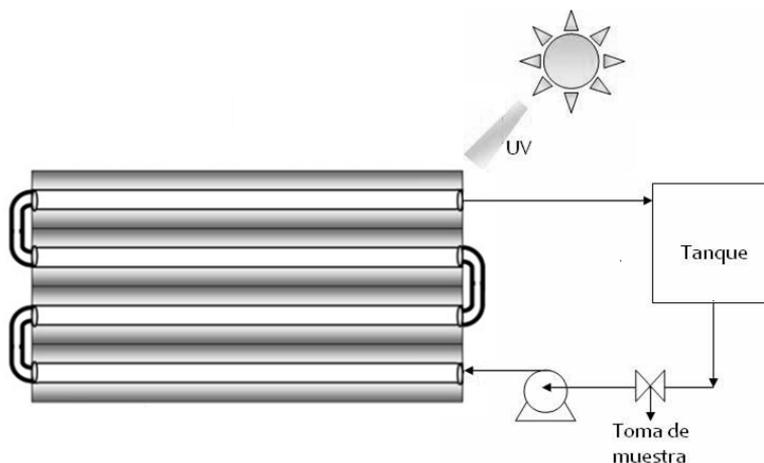


Figura 3.4.- Instalación para los ensayos de fotólisis y fotocatalisis solar.

A la entrada de los tubos de vidrio el reactor dispone de placas porosas que permiten la difusión de gases (aire o aire/ozono) alimentados al reactor. El líquido a tratar se alojaba en un depósito hermético de polipropileno de 7 L actuando además como separador gas-líquido. El líquido se impulsaba a través del sistema con ayuda de una bomba PAN WORLD NH-5PX-D, cuyo caudal de trabajo es de 5-6,7 Lmin⁻¹. El equipo está dotado de un radiómetro UV-A de banda ancha ACADUS85, conectado a un cuadro de mandos que registra la temperatura, la intensidad de la radiación UV-A instantánea y la energía UV-A con que ha sido irradiada la superficie de apertura desde el inicio del ensayo.

3.4.3. Ensayos de ozonación fotolítica y fotocatalítica con luz negra

Para los estudios de degradación de los compuestos empleando ozono como oxidante se siguió el diagrama de flujo esquematizado en la *Figura 3.5*.

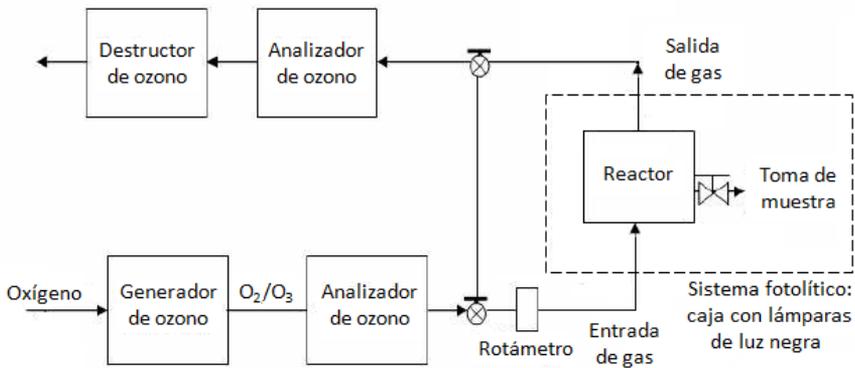


Figura 3.5.- Diagrama de flujo para los ensayos de ozonación fotocatalítica y fotocatalítica empleando lámparas de LN (sistema fotocatalítico explicado en la Figura 3.3).

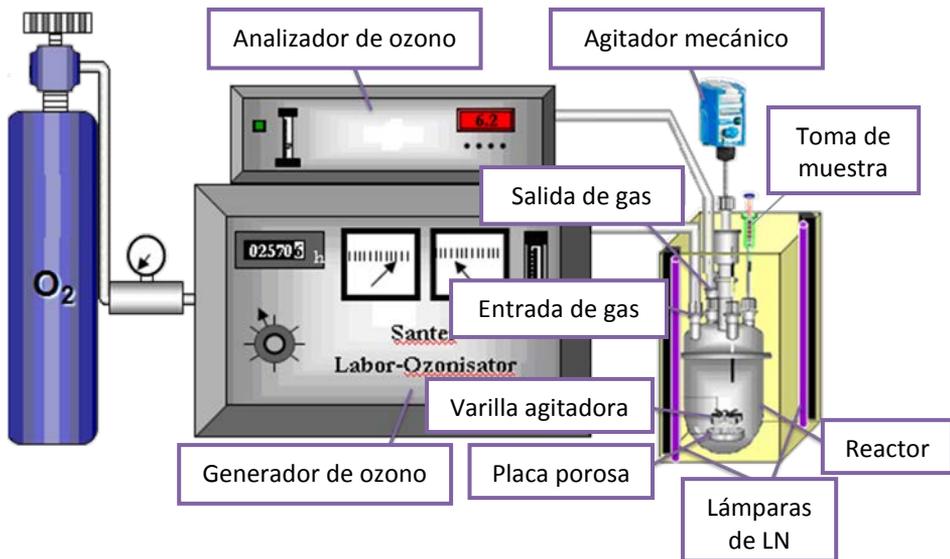


Figura 3.6.- Instalación experimental para los experimentos de ozonación fotocatalítica con LN

El sistema (ver Figura 3.6) está compuesto por un generador de ozono (Sander Labor-Ozonisator) alimentado por una corriente gaseosa de oxígeno a partir de la cual produce la mezcla gaseosa de O_3/O_2 que se hace pasar por un analizador de ozono (ANSEROS OZOMAT GM) para determinar la concentración de éste en la corriente gaseosa. Ésta se alimenta al reactor controlando el caudal volumétrico mediante un rotámetro. El sistema fotolítico se describió en el apartado 3.4.1. A la salida del reactor se analizaba la concentración de ozono existente en la corriente gaseosa y posteriormente se destruía al hacerlo pasar a través del catalizador ANSEROS nº 72007.

3.4.4. Ensayos de ozonación fotolítica y fotocatalítica con luz solar

En los experimentos de ozonación fotolítica y fotocatalítica empleando luz solar como fuente natural de radiación se utilizó una instalación como la que se esquematiza en la Figura 3.7.

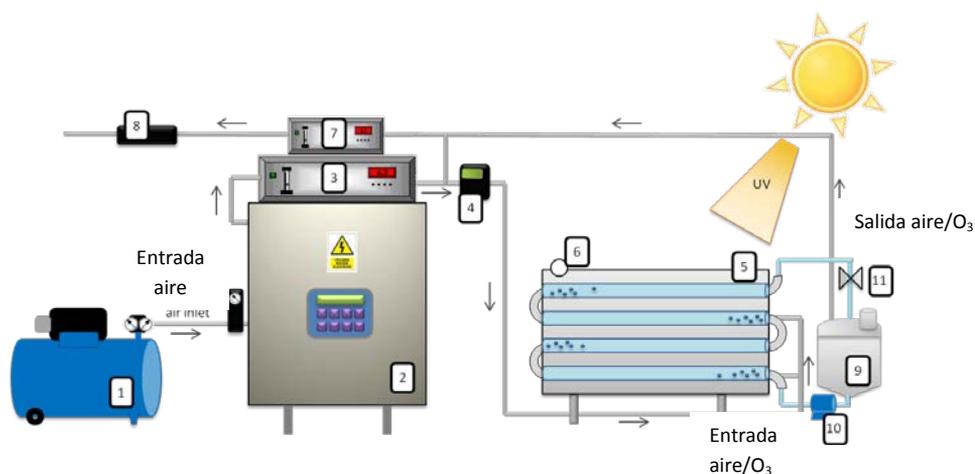


Figura 3.7.- Instalación experimental para los ensayos de ozonación fotolítica y fotocatalítica empleando radiación solar. 1: compresor de aire; 2: generador de ozono; 3: analizador de ozono (corriente de entrada); 4: controlador de flujo másico; 5: reactor CPC; 6: radiómetro UV; 7: analizador de ozono (corriente de salida); 8: destructor de ozono; 9: separador gas-líquido; 10: bomba; 11: toma de muestra

Mediante un ozonizador (ProMinent OZONFILT OZVa1) refrigerado por agua, capaz de producir una corriente de $250 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ con concentraciones de ozono variables entre 0 y $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ se generaba una mezcla gaseosa aire/ozono a partir de aire atmosférico impulsado por un compresor (Pintuc Compresores modelo Extreme 3, con una potencia de 1,5 CV y capaz de ejercer una presión máxima de 8 bares). El aire alimentado al ozonizador era filtrado y desecado previamente a través de un purificador de aire Sagola 5000 (caudal máximo de aire de $2500 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ y una presión máxima de 12 bares) acoplado a un depósito con gel de sílice.

El caudal de gas alimentado al reactor se fijaba en el valor deseado mediante un controlador de caudal Alicat Scientific MC-10SLPM-D cuyo rango de operación se encuentra entre 0,5 y $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La concentración de ozono en la corriente entrante al reactor se determinaba en continuo con un analizador de ozono Anseros Ozomat GM-6000-RTI. Por su parte, un equipo Anseros Ozomat GM-6000-PRO permitía determinar la concentración de ozono a la salida del reactor, siendo a continuación el gas de salida enviado a un sistema de destrucción termocatalítica de ozono (Anseros CAT-1500). El reactor CPC empleado en el sistema se describió en el *apartado 3.4.2*.

3.4.5. Ensayos de ozonación simple

Para los experimentos en los que se estudió la degradación de los contaminantes emergentes seleccionados, mediante procesos de ozonación simple en las mismas condiciones que los procesos de ozonación fotolítica solar y artificial (lámparas de luz negra), se emplearon los sistemas descritos en los *apartados 3.4.3 y 3.4.4*, sin conectar las lámparas en el caso del sistema con luz negra y cubriendo el reactor CPC con una placa en el interior de un laboratorio, para el caso del sistema con radiación natural.

3.4.6. Ensayos de oxidación biológica aerobia

Los experimentos de oxidación biológica realizados durante este trabajo consistían en tratamientos biológicos aerobios empleando lodo activo de depuradora (reactores biológicos secuenciales, RBS), equivalente

a sistemas de lodo activo convencionales (Mace y Mata-Álvarez, 2002). El sistema consiste en un único reactor en el que se mezcla, mediante agitación mecánica, el agua residual a tratar con un lodo activo existente, en un medio aireado. En este tipo de sistemas se dan distintas etapas en un mismo ciclo, como se muestran en la *Figura 3.7*.

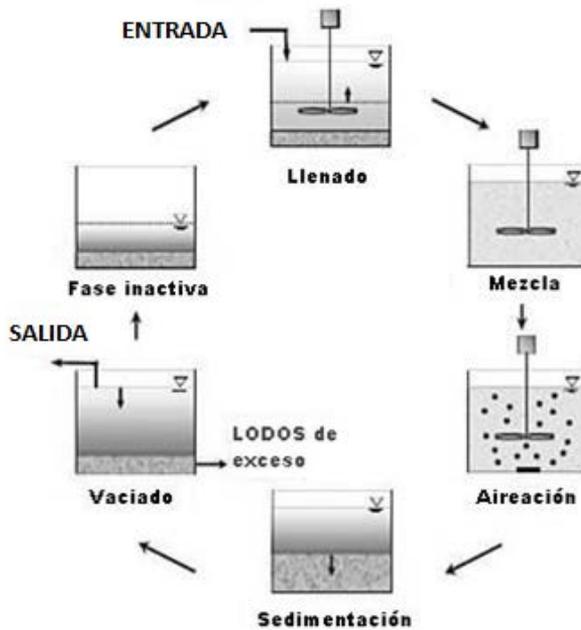


Figura 3.8.- Esquema de las etapas del proceso RBS durante un ciclo.

Las etapas de este tipo de sistema consisten en una inicial de llenado, en la que al reactor cargado con la biomasa se añade el volumen necesario de agua a tratar. Una vez cargado se procede a accionar la agitación del licor mezcla así como la aireación, comenzando en este momento la reacción de oxidación biológica. Una vez finalizado el tratamiento se detienen tanto la agitación como la aireación dejando que sedimenten los lodos durante un período de tiempo (aproximadamente 1 h). Una vez sedimentados se procede al vaciado del agua tratada por la parte superior del reactor, así como del exceso de lodos.

Como se puede deducir de la *Figura 3.7* el sistema consta de un reactor dotado de agitación mecánica a través de un motor de velocidad variable Heidolph RZR 2020 al cual se le acoplaba una varilla metálica con tres aspas helicoidales (50 cm de longitud) y en el fondo del reactor se ubicaba un difusor por el cual se aireaba la mezcla mediante la impulsión de aire atmosférico mediante un compresor TurboJET M-104 con dos salidas y un flujo de $2,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

En los ensayos en los que la oxidación biológica se realizaba como tratamiento previo a la oxidación química se utilizó un reactor paralelepédico de vidrio de 30 L de volumen (dimensiones $490 \times 273 \times 290 \text{ mm}$) abierto a la atmósfera y dotado de dos agitadores mecánicos de varilla metálica (*ver* *Figura 3.8*) distribuidos de forma que la mezcla fuese completa. Asimismo disponía de cuatro difusores distribuidos en el fondo del reactor de manera que todo el licor mezcla estuviese bien aireado.

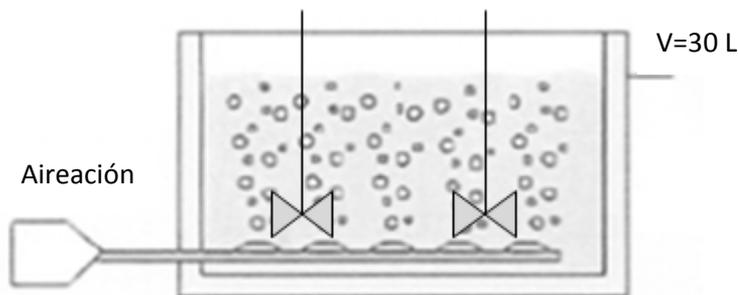
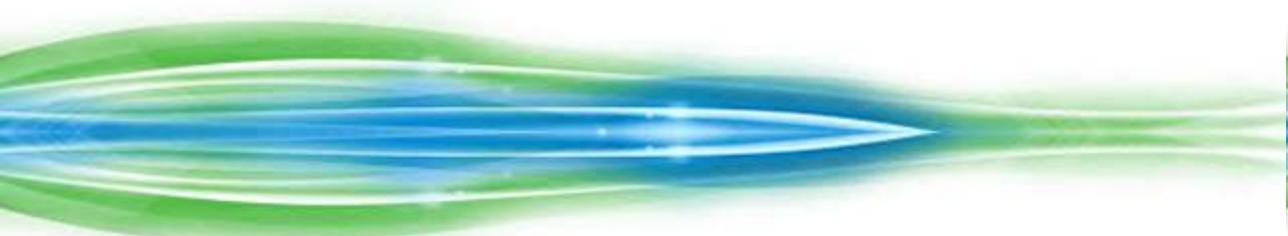


Figura 3.9.- Instalación experimental para la oxidación biológica mediante un reactor de 30 L.

En los experimentos en los que se realizaba el tratamiento biológico como proceso posterior a los tratamientos químicos se empleó un reactor cilíndrico de vidrio de 5 L de volumen (278 mm de altura y 180 mm de diámetro), abierto a la atmósfera y con un único agitador mecánico de varilla y un único difusor de aire, descritos anteriormente.

4. CATALIZADORES CONTENIENDO HIERRO PARA LA OZONACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ALGUNOS CONTAMINANTES DE AGUAS RESIDUALES



Artículo 1. Iron-based Catalysts for Photocatalytic Ozonation of Some Emerging Pollutants of Wastewater

Azahara Espejo, Fernando J. Beltrán, Francisco J. Rivas, Juan F. García-Araya & Olga Gimeno

Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering

50 (6), 2015, 553-562

Dada la influencia medioambiental de la presencia de contaminantes emergentes, CEs, en el agua, este capítulo se ha centrado en la eliminación de una mezcla de seis CEs: bisfenol A (BFA, empleado en síntesis de plásticos y resinas epoxi); testosterona (TST, hormona esteroidea); acetaminofeno (AAF, analgésico y antipirético); metoprolol (MTP, β bloqueante receptor); cafeína (CAF, estimulante) y antipirina (ANT, analgésico y antipirético) mediante la aplicación de varias tecnologías como la radiación UV-A, O_3 , $O_3/UV-A$, $O_3/UV-A/Fe^{3+}$ (ozonación fotocatalítica homogénea), $O_3/UV-A/magnetita$ (ozonación fotocatalítica heterogénea).

Más específicamente, el objetivo de este trabajo fue, primeramente, seguir los perfiles de concentración de los CEs a bajas concentraciones ($100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en un efluente secundario sintético. En segundo lugar, utilizando el concepto R_{CT} , se predecía la desaparición de los CEs, mediante un modelo cinético para comparar los resultados con los datos observados experimentalmente. Finalmente, se llevaron a cabo análisis de ecotoxicidad.

4.1. OXIDACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES, CEs

La concentración de CEs en aguas residuales domésticas reales es, como máximo, del orden de cientos de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. En consecuencia, en este trabajo se llevaron a cabo una serie de experimentos en los que un efluente secundario *sintético* (ver *Tabla 3.4*), simulando el de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales, dopado con una mezcla de seis CEs (bisfenol A -BFA-, testosterona -TST-, acetaminofeno -AAF-, metoprolol -MTP-, cafeína -CAF- y antipirina -ANT-) con la concentración de $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en cada uno de ellos, se trataba mediante diferentes tecnologías: fotólisis (UV-A), ozonación (O_3), adsorción (Fe_3O_4), ozonación fotocatalítica ($UV-A/Fe^{3+}/O_3$ y $UV-A/Fe_3O_4/O_3$) y $O_3/UV-A$.

Inicialmente, se realizaron experimentos de adsorción, fotólisis y ozonación al pH del efluente secundario sintético, que resultó ser aproximadamente de 7. Sin embargo, la adsorción de CEs en la superficie de las partículas de magnetita fue insignificante. El efecto de la fotólisis con

radiación UV-A también fue insignificante, ya que ninguno de los CEs absorbe a la longitud de onda de la radiación incidente, 365 nm. Dado que a pH neutro, se forman precipitados de hidróxido de hierro (Rodríguez y col., 2009), las reacciones catalizadas con $2,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} o $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe_3O_4 se llevaron a cabo tamponando el medio a pH 3. En consecuencia, para poder comparar resultados, también se aplicaron el resto de sistemas en condiciones ácidas. También en estas condiciones de pH 3, la adsorción de los CEs sobre los óxidos de hierro y la fotólisis UV-A fue insignificante.

La eficiencia de los diferentes sistemas de oxidación investigados se muestra en la *Figura 4.1*, donde se representa la evolución con el tiempo de la concentración adimensional remanente de CEs para un período de 30 minutos. A la vista de los resultados mostrados, pueden hacerse las siguientes consideraciones. En primer lugar, a pesar de la presencia de catalizador (homogéneo y heterogéneo) o de radiación, la ozonación directa fue el principal mecanismo de eliminación de CEs. La alta reactividad de estos compuestos frente al ozono molecular se ha puesto de manifiesto en diferentes trabajos (Andreozzi y col., 2003b; Benner y Ternes, 2009; Deborde y col., 2008; Rivas y col., 2011), confirmando el insignificante papel desempeñado por los radicales hidroxilo (ver *Figura 4.1*, experimentos de ozonación simple efectuados a pH 3). Con la excepción de TST y MET (eliminados en aproximadamente 9 min), la reducción de la concentración inicial de CEs hasta valores por debajo del límite de detección ($2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ocurrió en menos de 4,5 minutos en la ozonación simple a pH 3. Debe tenerse en cuenta que el ozono puede reaccionar directamente con los compuestos orgánicos o bien, a partir de un determinado pH, descomponer produciendo especies radicales. Los valores de pH por encima del cual prevalece el segundo tipo de reacción dependen de las reacciones directas del ozono con sustancias presentes en el agua que aumentan o retardan la descomposición del ozono (Beltrán, 2004).

También se observa en la *Figura 4.1* que la ozonación simple a pH 7 implica un efecto negativo en los perfiles de degradación de CEs si se compara con la ozonación a pH 3. Como se indicó anteriormente, las elevadas constantes de velocidad de la ozonación directa de los contaminantes estudiados sugieren el desarrollo de su oxidación directa. Pero a pH 7, la cantidad de ozono disponible para las reacciones directas

con los CEs es menor, ya que una parte de él se descompone rápidamente para producir radicales hidroxilo.

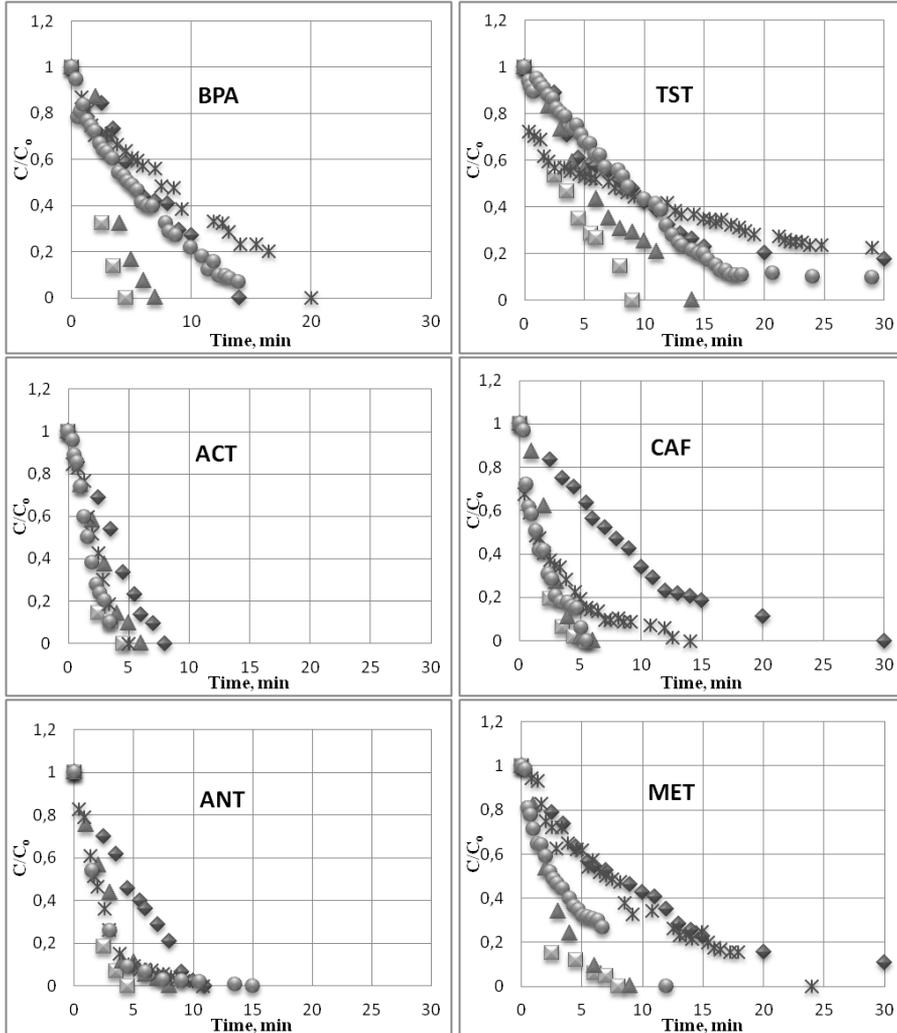
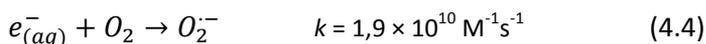
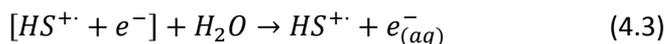
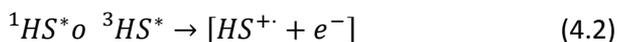
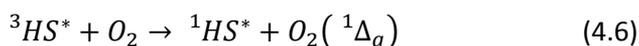
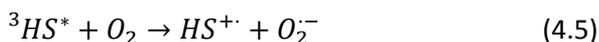


Figura 4.1. Curvas de distribución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de CEs en el agua residual urbana sintética que simula efluente secundario ($COT_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). Condiciones experimentales: $C_{M,0} = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $pH_0 = 3.0$ (excepto para ozonación a $pH 7$), $T = 293 \text{ K}$, $V = 1 \text{ L}$, $C_{O_3,e} = 13 \text{ mg L}^{-1}$, $Q_g = 35 \text{ L h}^{-1}$, $C_{Fe(III)} = 2,8 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{Fe_3O_4} = 150 \text{ mg L}^{-1}$. Símbolos: \blacksquare : O_3 ; \blacklozenge : O_3 , $pH 7$; \blacktriangle : $O_3/UV-A$; \bullet : $O_3/UV-A/Fe_3O_4$; $*$: $O_3/UV-A/Fe^{3+}$.

La combinación de ozono con radiación UV-A no mejoró la velocidad de eliminación de CEs respecto de la ozonación simple. A esta misma conclusión llegaron Rodríguez y col. (2012), que no encontraron diferencias en las velocidades de degradación de CEs con ozono simple y combinado con radiación UV-A en experimentos efectuados en agua ultrapura, confirmando la ausencia de fotólisis de ozono cuando se aplican radiaciones entre 350-390 nm. Incluso en el caso del BFA, TST y MET, la presencia de radiación produce una ligera disminución en la eficiencia del proceso de eliminación del compuesto orgánico si se compara con la ozonación simple. Este hecho puede ser una evidencia de cierto consumo de ozono en procesos paralelos diferentes de la fotólisis. El más probable es el consumo de ozono en la degradación de los sensibilizadores formados cuando la materia orgánica disuelta (ácidos húmicos y fúlvicos) absorbe radiación. La presencia de sustancias húmicas que absorben la energía solar especialmente en el intervalo entre 300 y 500 nm, en aguas naturales es muy frecuente (ver *Tabla 3.4* mostrada en el *apartado 3.2.4 del Capítulo 3*).

La absorción de radiación en esta zona del espectro puede generar estados excitados triplete, capaces de iniciar una serie de procesos fotoquímicos, produciendo radicales peróxido e hidroxilo, así como electrones hidratados, peróxido de hidrógeno, oxígeno singlete y superóxido (Cooper y col., 1989). Los estados excitados triplete son importantes intermedios en la fotoquímica de moléculas orgánicas (Wenk y col., 2013). Bajo condiciones que generalmente se dan en aguas superficiales expuestas a la luz solar, es de esperar que la vida de los estados excitados triplete sea controlada bien por desactivación intramolecular no radioactiva, o bien por inhibición con oxígeno molecular disuelto (Cooper y col., 1989; Elliot, 1989; Richard y Canónica, 2005).





Dado que el ozono es un potente agente electrofílico (más que el oxígeno), puede admitirse que atraparía a la mayoría de los electrones fotogenerados en la *reacción* (4.3). Además, los estados excitados triplete pueden desactivarse por inhibición con ozono molecular disuelto. Sin embargo, para AAF, CAF y ANT la velocidad de eliminación del compuesto fue muy similar para todos los sistemas aplicados (a excepción de la ozonación a pH 7) debido a los elevados valores de las constantes de velocidad de la reacción directa (que son inferiores en el caso del BFA, TST y MET).

La combinación de ozono con procesos de oxidación fotocatalítica (homogénea con Fe^{3+} y heterogénea con magnetita, como catalizadores) no tiene efecto positivo alguno sobre la eliminación de CEs en comparación con el proceso de ozonación simple a pH 3. Ello confirma una vez más que la degradación de estos CEs fue principalmente debido a reacciones directas con ozono. En general, el proceso de oxidación fotocatalítica homogénea mostró velocidades de degradación más lentas que el proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea, lo cual sugiere un insignificante papel jugado por los radicales OH^{\cdot} .

El hecho de que el proceso de oxidación fotocatalítica homogénea muestre unas menores velocidades de degradación puede explicarse por la capacidad de los ácidos húmicos para unirse a los iones Fe^{3+} , a pH 3 (Kislenko y Oliynyk, 2004). Como en el caso del sistema $O_3/UV-A$, la presencia del catalizador en el medio de reacción produjo una disminución en los perfiles de degradación del BFA, TST y MET. Se confirma así, una vez más, que una pequeña cantidad de ozono se descompone cuando la radiación UV-A está presente en el medio de reacción. Por otra parte, las sustancias húmicas conforman un conjunto heterogéneo de especies orgánicas, algunas de las cuales pueden verse implicadas en diferentes tipos de reacciones (Ma y Graham, 1999). Así, puede haber funciones orgánicas y estructuras que participan en reacciones directas con ozono, otras que inician la descomposición de ozono conduciendo a la generación

de radicales hidroxilo, sitios que actúan como promotores de reacciones en cadena en las que se producen radicales hidroxilo y, finalmente, lugares que reaccionan con los radicales hidroxilo eliminándolos del medio de reacción (Staehelin y Hoigné, 1985). Así, dependiendo de su concentración en el agua, las sustancias húmicas podrían actuar como iniciadoras o inhibidoras de las cadenas de reacción por radicales libre.

4.1.1. Eliminación de COT y DQO

La *Figura 4.2* muestra los efectos de las diferentes tecnologías de oxidación aplicadas en términos de eliminación de COT y DQO, respectivamente. En ella puede apreciarse el efecto catalítico positivo de los iones Fe^{3+} y de las partículas de magnetita sobre estos dos parámetros globales que en cierto modo tienen en cuenta no solo los compuestos orgánicos presentes inicialmente, sino también sus subproductos de reacción.

La mineralización, eliminación de COT, es un parámetro importante en el estudio de los procesos de oxidación. La *Figura 4.2-A* ilustra la evolución de este parámetro con el tiempo, correspondiente a los sistemas estudiados. Puede apreciarse que, en dos horas de reacción, el proceso de oxidación fotocatalítica homogénea ($\text{O}_3/\text{UV-A}/\text{Fe}^{3+}$) conduce a una alta eliminación de COT (81%) comparada con las que se obtienen al utilizar ozono solo (23%) o combinado con radiación UV-A (35%) o durante el proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea (64%). Se observa, además, que los procesos de oxidación fotocatalítica tienen un período de inducción de alrededor de 40 minutos. Este tiempo es probablemente necesario para que se genere en el medio de reacción una concentración significativa de radicales hidroxilo que acelere el proceso de oxidación.

En términos absolutos, al cabo de dos horas de reacción se llegaron a valores finales de COT de 7 y 4 ppm en los casos de los procesos de ozonación fotocatalítica heterogénea y homogénea, respectivamente. Este orden de magnitud de COT es el que existe habitualmente en aguas superficiales naturales debido a la presencia de materia orgánica disuelta.

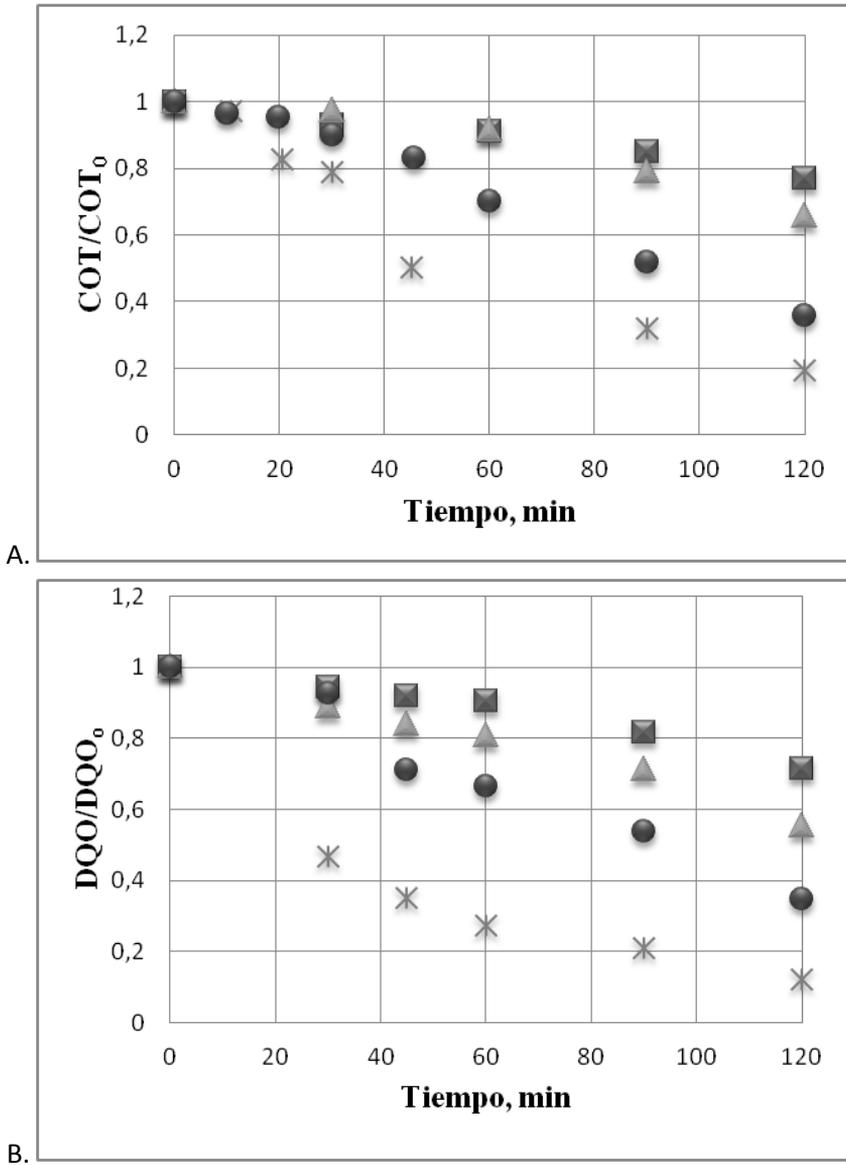


Figura 4.2. Curvas de distribución con el tiempo del COT remanente adimensional (A) y de la DQO (B) durante la aplicación de los procesos de oxidación estudiados en el efluente secundario sintético de agua residual urbana. Condiciones experimentales como en la *Figura 4.1*. Símbolos: ■: O₃; ◆: O₃, pH 7; ▲: O₃/UV-A; ●: O₃/UV-A/Fe₃O₄; *: O₃/UV-A/Fe³⁺.

Los sistemas O_3 y $O_3/UV-A$ presentan similares velocidades de eliminación de COT, pero menores que las que se dan en los procesos de ozonación fotocatalítica. Este hecho confirma que, aunque la ozonación simple es un proceso eficaz para eliminar la mezcla de CE's presentes en el efluente secundario estudiado, no logra porcentajes de mineralización significativos.

Respecto a la eliminación de DQO, al cabo de dos horas de reacción se alcanzaron disminuciones significativas de este parámetro con los dos sistemas combinados de ozonación fotocatalítica (véase *Figura 4.2-B*): 88% con el sistema $O_3/UV-A/Fe^{3+}$ y 65% con el sistema $O_3/UV-A/Fe_3O_4$. Con el resto de sistemas de oxidación utilizados, los porcentajes de eliminación de DQO se situaron por debajo del 45%.

Finalmente, la biodegradabilidad del efluente secundario sintético, medida como la relación DBO_5/DQO , aumenta después de aplicar los sistemas combinados de ozonación fotocatalítica: un 75% cuando se usó Fe^{3+} como catalizador, y del 100% cuando el catalizador fue magnetita, Fe_3O_4 .

4.1.2. Consumo de ozono

Puesto que la ozonación es un proceso costoso, la tasa de ozono absorbido y reaccionado en el agua, Z_{global} (mg de O_3 absorbido por mg de O_3 alimentado) es un parámetro importante a tener en cuenta, y puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$Z_{global} = \frac{C_{O_3,e} \cdot Q_g \cdot t - \int_0^t C_{O_3,s} \cdot Q_g \cdot dt - C_{O_3,dis} \cdot V}{C_{O_3,e} \cdot Q_g \cdot t} \quad (4.7)$$

donde $C_{O_3,e}$, $C_{O_3,s}$ y $C_{O_3,dis}$ se refieren a la concentración de ozono en el gas de entrada al reactor, en el de salida y disuelto en el líquido, respectivamente, Q_g caudal de gas, V el volumen de reacción y t representa el tiempo de reacción.

Como puede verse en la *Figura 4.3*, en todos los sistemas utilizados, la absorción global de ozono, Z_{global} , aumenta con el tiempo. El oxidante es

consumido en la degradación de los CEs, los productos intermedios y la materia orgánica disuelta. Tras 120 minutos de reacción, en todos los casos se detectó ozono en el gas de salida o disuelto en agua siendo la tasa de ozono absorbido y reaccionado del 93%, 92%, 91% y 90%, respectivamente, en los sistemas O_3 , $O_3/UV-A$, $O_3/UV-A/Fe^{3+}$ y $O_3/UV-A/Fe_3O_4$. Sin embargo, Z_{global} da valores de consumo de ozono tomados en su conjunto. Por esta razón, un alto valor de Z_{global} no significa necesariamente una alta eficiencia de los oxidantes utilizados/alimentados al reactor.

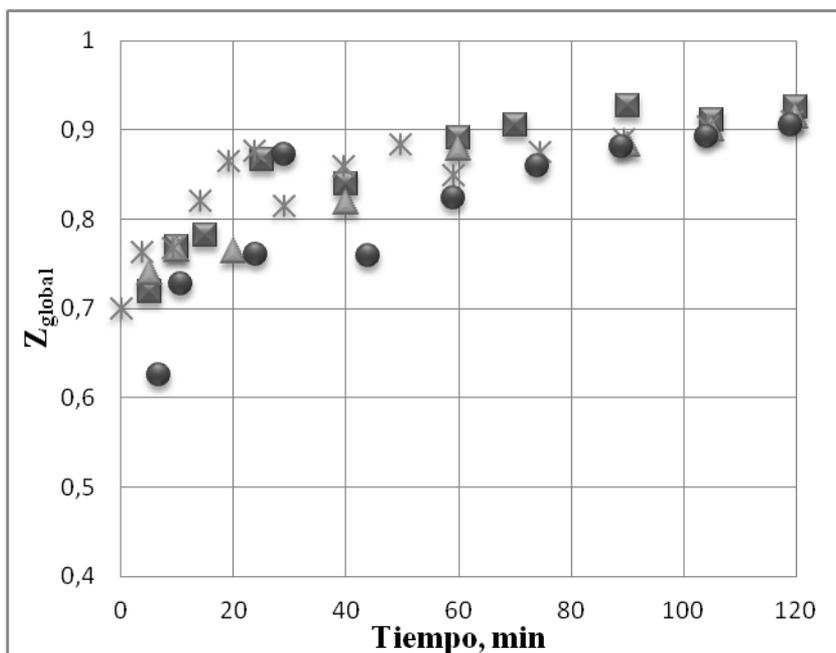


Figura 4.3. Evolución de la tasa de ozono absorbido en el agua con el tiempo durante los procesos de oxidación estudiados. Condiciones experimentales y símbolos como en la *Figura 4.2*.

Así, para evaluar la eficacia respecto del ozono de los diferentes sistemas oxidantes utilizados, debe llevarse a cabo un análisis más profundo. Un parámetro más adecuado para estimar la eficacia de la absorción de ozono es el coeficiente estequiométrico aparente, Ψ , referido

a la degradación del compuesto inicial, CE, al COT o a la DQO. En el caso de COT, Ψ_{COT} (mg de ozono consumido por mg de COT eliminado) sólo consideraría la masa de ozono que realmente desaparece debido a su reacción con estructuras orgánicas. Para este parámetro, los resultados mostraron que los procesos de oxidación fotocatalítica son los más eficaces en cuanto a la absorción de ozono. Así, tras 60 minutos de reacción, los valores de Ψ_{COT} resultaron ser 55, 32, 4 y 8 mg de ozono por mg COT eliminado para la ozonación simple, ozono/radiación UV-A, ozono/radiación UV-A/ Fe^{3+} y ozono/radiación UV-A/ Fe_3O_4 , respectivamente.

4.1.3. Consideraciones cinéticas

Dado que la ozonación fotocatalítica homogénea (Fe^{3+}) resultó ser más eficaz que la heterogénea (Fe_3O_4) en cuanto a la utilización de ozono para eliminar COT, se determinaron para dicho sistema los perfiles teóricos de concentraciones de CEs en el efluente secundario tratado (ver *Figura 4.4*) a partir de los correspondientes balances de materia.

En los sistemas de ozono, hay dos aspectos cinéticos que deben considerarse: el mecanismo de reacciones que tiene lugar (reacciones directas del ozono y/o oxidación indirecta a través de los radicales hidroxilo) y la importancia relativa de la transferencia de materia y las reacciones químicas. El estudio cinético requiere el conocimiento de los regímenes cinéticos de absorción, aspecto que puede establecerse mediante el cálculo del número de Hatta, que representa la relación entre la máxima velocidad de la reacción química y la máxima velocidad de transferencia de materia. Dado que las reacciones directas entre el ozono y la materia orgánica presente en el agua siguen cinéticas de segundo orden (Beltrán, 2004), la expresión del número de Hatta, para esta reacción, es:

$$Ha = \frac{\sqrt{zkD_{O_3}C_M}}{k_L} \quad (4.8)$$

donde z es el coeficiente estequiométrico (para el que se supuso el valor de 1), k la constante de velocidad de reacción directa ozono-CE, D_{O_3} la difusividad del ozono en el agua (Johnson y Davis, 1996), C_M la

concentración de CE y k_l el coeficiente individual de transferencia de materia a través de la película líquida (Charpentier, 1981). Valores de Hatta por debajo de 0,3 indican el desarrollo de reacciones lentas.

En este trabajo se calcularon los números de Hatta para las concentraciones experimentales aplicadas. Los resultados indican que, con excepción de AAF ($Ha = 0,33$) y ANT ($Ha = 0,44$), los demás CEs estudiados se oxidaron bajo régimen cinético lento. Ello quedó corroborado al detectarse ozono disuelto en estas reacciones.

El balance de materia de cualquier contaminante bajo el régimen cinético lento en el fotorreactor semicontinuo utilizado en este trabajo puede expresarse por la ecuación (2.60):

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_{O_3-M}C_{O_3}C_M + k_{OH\cdot-M}C_{OH\cdot}C_M \quad (2.60)$$

donde $C_{OH\cdot}$ y $k_{OH\cdot-M}$ son la concentración de radicales hidroxilo y la constante de velocidad de su reacción con los contaminantes, respectivamente. La determinación experimental de la concentración de ozono en disolución acuosa es sencilla. No así la de radicales libres hidroxilo ya que su concentración es muy baja, su vida media extremadamente corta y su reactividad muy elevada. Para poder determinarla se utiliza el parámetro R_{CT} definido como el cociente entre la exposición a los radicales OH y la exposición al O_3 molecular (Elovitz y von Gunten, 1999). El parámetro R_{CT} está afectado por la calidad del agua y por las condiciones de tratamiento (Vincent y col., 2010). Sus valores se calcularon en este trabajo para los cuatro sistemas de oxidación utilizados (ver *Tabla 4.1* y *apartado 2.1.2.d.i del Capítulo 2*) y se aplicaron al siguiente modelo matemático para predecir los perfiles de concentración de los diferentes CEs estudiados.

$$-\frac{dC_M}{C_M} = (k_{O_3-M} + k_{OH\cdot-M} \cdot R_{ct}) \cdot \int_0^t C_{O_3} \cdot dt \quad (2.67)$$

$$-\ln \frac{C_M}{C_{M,0}} = (k_{O_3-M} + k_{OH\cdot-M} \cdot R_{ct}) \cdot \int_0^t C_{O_3} \cdot dt \quad (2.68)$$

$$C_M = C_{M,0} \cdot \exp \left(-(k_{O_3-M} + k_{OH\cdot-M} \cdot R_{ct}) \cdot \int_0^t C_{O_3} \cdot dt \right) \quad (2.69)$$

Tabla 4.1. Valores del parámetro R_{CT} para los sistemas de oxidación aplicados.

$-\ln \frac{C_{pCBA}}{C_{pCBA,0}} = k_{OH-M} \cdot R_{ct} \cdot \int_0^t C_{O_3} \cdot dt \quad (4.9)$		
Sistema	R_{CT}	R^2
O_3	$2,87 \times 10^{-6}$	0,93
$O_3/UV-A$	$1,76 \times 10^{-6}$	0,99
$O_3/UV-A/Fe(III)$	$1,66 \times 10^{-6}$	0,93
$O_3/UV-A/Fe_3O_4$	$3,64 \times 10^{-7}$	0,97

La *Figura 4.4* muestra los perfiles de concentración de CEs, experimentales y calculados, correspondientes al proceso de oxidación fotocatalítica homogénea en las aguas residuales domésticas tratadas. Como puede apreciarse, con la excepción del MET, en todos los demás casos el modelo proporciona resultados que concuerdan razonablemente bien con los experimentales.

4.1.4. Resultados de ecotoxicidad

En la *Tabla 4.2* se presentan algunos resultados de ecotoxicidad correspondientes al test de inmovilización de *Daphnia Magna*, concretamente, los obtenidos en la ozonación simple y en la ozonación fotocatalítica homogénea. Para dicromato potásico se obtuvo una CE_{50} de $1,72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a las 24 h, valor que se encuentra en el intervalo $0,6\text{-}2,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ estipulado en la norma ISO 6341 para garantizar la validez de la prueba. En cada sistema, el primer período de reacción (30 min) se relaciona con la desaparición total de los CEs y el otro (120 min) era el tiempo de reacción final.

En la disolución de CEs no tratada, no se observó inhibición alguna del movimiento de *Daphnia Magna*, dadas las bajas concentraciones de CEs utilizadas. Por el contrario, la disolución presenta una alta toxicidad a las *daphnias* cuando se sometió la muestra a ozonación fotocatalítica homogénea durante 30 y 120 minutos. Este hecho podría atribuirse a la

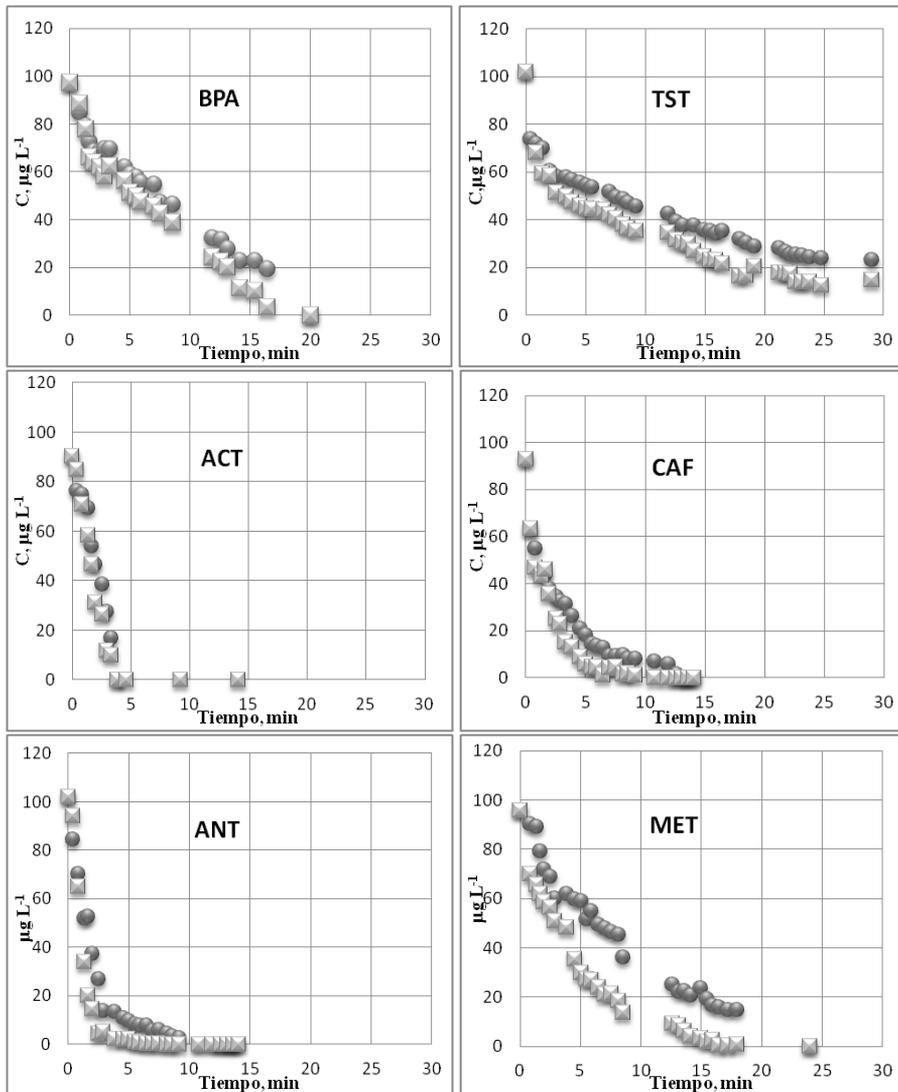


Figura 4.4. Evolución con el tiempo de las concentraciones de CE, experimentales (■) y calculadas (●), correspondientes a la ozonación fotocatalítica con Fe^{3+} en el efluente secundario sintético de un agua residual urbana dopada con los CE estudiados. Condiciones experimentales: $C_{M,0} = 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}_0 = 3$, $T = 293 \text{ K}$, $V = 1 \text{ L}$, $C_{\text{O}_3,e} = 13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_g = 35 \text{ L h}^{-1}$, $C_{\text{Fe(III)}} = 2,8 \text{ mg L}^{-1}$.

formación de complejos de ferrioxalato durante la reacción. El ácido oxálico es un producto final común en los procesos de oxidación mediante

radicales hidroxilo de contaminantes orgánicos en agua (Decoret y col., 1984) y la toxicidad de los complejos de ferrioxalato hacia *Daphnia Magna* ha sido publicada por Trovó y col. en (2012).

En cambio, el proceso de ozonación simple durante 30 minutos redujo significativamente la toxicidad de la disolución tratada (25% de inmovilización después de 48 h). Si se prolonga el tiempo de ozonación a 120 minutos la disminución de la toxicidad que se alcanzó fue del 20% a las 48 h.

Tabla 4.2. Ecotoxicidad del test de inmovilización de *Daphnia Magna*. $C_{M,0} = 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Fe(III)}} = 2,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{O}_3,e} = 18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tratamiento	Tiempo de tratamiento, min	Efecto, %	
		24 h	48 h
Sin tratamiento	-	0	0
Ozonación	30	10	25
Ozonación	120	5	20
O ₃ /UV-A/Fe(III)	30	55	95
O ₃ /UV-A/Fe(III)	120	25	95

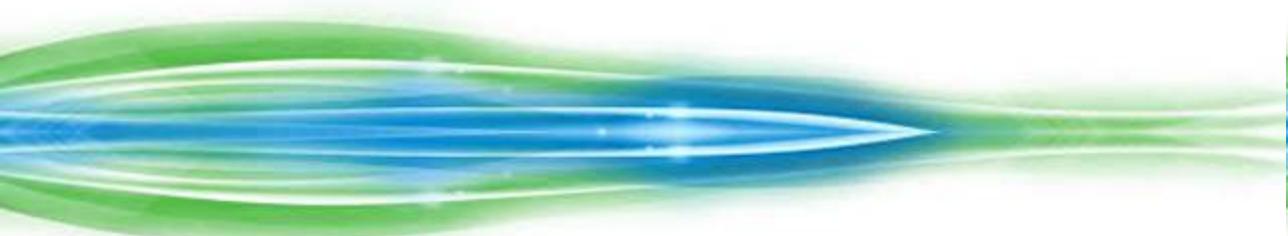
4.2. CONCLUSIONES

De este trabajo pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Los procesos de oxidación basados en la ozonación: O₃, O₃/UV-A, UV-A/O₃/Fe³⁺ y O₃/UV-A/Fe₃O₄, han demostrado ser tecnologías adecuadas para tratar los CE considerados.
- De los procesos de oxidación estudiados, el de ozonación sola a pH 3 presentó los mejores resultados en cuanto a la eliminación de CEs. No obstante, la presencia de cualquiera de los catalizadores utilizados (Fe(III) y magnetita) en el medio de reacción mejora la eliminación de DQO y COT.

- La biodegradabilidad (medida como DBO_5/DQO) del agua residual tratada aumentó un 75% y un 100% con los tratamientos de oxidación fotocatalítica homogénea y heterogénea, respectivamente.
- Los procesos de ozonación fotocatalíticos (sobre todo el sistema $\text{O}_3/\text{UV-A}/\text{Fe}^{3+}$) son las tecnologías que menos ozono consumen en relación al COT eliminado.
- Utilizando el concepto de R_{CT} , se pueden simular correctamente la concentración remanente con el tiempo durante el proceso de ozonación fotocatalítica homogénea de los CE estudiados.
- El test de ecotoxicidad de *Daphnia Magna* resultó positivo para el proceso de ozonación fotocatalítica homogénea, probablemente debido a la formación de ferrioxalato. Por el contrario, la ozonación simple redujo significativamente la toxicidad de las aguas residuales tratadas.

5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA CON OZONO PARA MEJORAR LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE CONTAMINANTES FARMACÉUTICOS SELECCIONADOS DE AGUAS RESIDUALES URBANAS



Artículo 2. Some ozone advanced oxidation processes to improve the biological removal of selected pharmaceutical contaminants from urban wastewater

Azahara Espejo, Almudena Aguinaco, Ana M. Amat & Fernando J. Beltrán
Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous
Substances and Environmental Engineering
49 (4), 2014, 410-421.

En este capítulo, un agua residual urbana dopada con nueve contaminantes emergentes, CEs, ha sido tratada biológica y químicamente en dos pasos secuenciales mediante lodos activos convencionales y diferentes procesos de oxidación avanzada, respectivamente. Los lodos activos se recogieron en el tratamiento secundario de una planta de aguas residuales urbanas y ozono, luz ultravioleta A (UV-A) y catalizadores de hierro (Fe(III) y Fe_3O_4) se combinaron para constituir los procesos de oxidación avanzada, POAs, aplicados. Los CEs adicionados al agua residual fueron: acetaminofeno (AAF), antipirina (ANT), cafeína (CAF), carbamazepina (CRB), diclofenaco (DCF), hidroclorotiazida (HCT), ketorolaco (KET), metoprolol (MET) y sulfametoxazol (SMX). Estos compuestos son muy utilizados con fines médicos y sociales y son comúnmente identificados en las aguas residuales urbanas (Kasprzyk-Hordern y col., 2009; Fernández y col., 2010; Deblonde y col., 2011; Rosal y col., 2010).

5.1. TRATAMIENTO BIOLÓGICO

En primer lugar se llevó a cabo una serie de experimentos de oxidación biológica aerobia. Un ejemplo de los resultados obtenidos se muestra en la *Figura 5.1* que presenta la variación con el tiempo (24 h) de la concentración remanente adimensional de los compuestos seleccionados. Como puede verse, solo tres compuestos, AAF, CAF y MET, muestran reducciones significativas. De hecho, los dos primeros se eliminan completamente en menos de 10 horas. Joss y col., (2006); Radjenovic y col., (2009) y Yu-Chen Lin y col., (2010) observaron el mismo comportamiento para AAF. Estos autores concluyeron que la eliminación completa puede alcanzarse con la oxidación biológica convencional. Yang y col. (2011) determinaron que AAF y CAF se eliminaban en un 90% con el tratamiento biológico convencional de lodos activados. Yu-Chen Lin y col. (2010) afirmaron que la biodegradación es el principal mecanismo de eliminación de AAF mientras que la biodegradación y la adsorción en los lodos lo era para CAF. También apuntaron que la desorción de los compuestos era despreciable. El resto de los compuestos como la bibliografía confirma (Joss y col., 2006; Radjenović y col., 2009; Ternes y col., 2004 y Stevens-Garmon y

col., 2011) eran completamente refractarios a la oxidación biológica con la excepción de SMX y HCT que presentaban conversiones del 25 y 15%, respectivamente, después de 24 h de tratamiento. Yang y col (2011) observaron que después de 24 h de tratamiento biológico convencional SMX se eliminaba en un 20%.

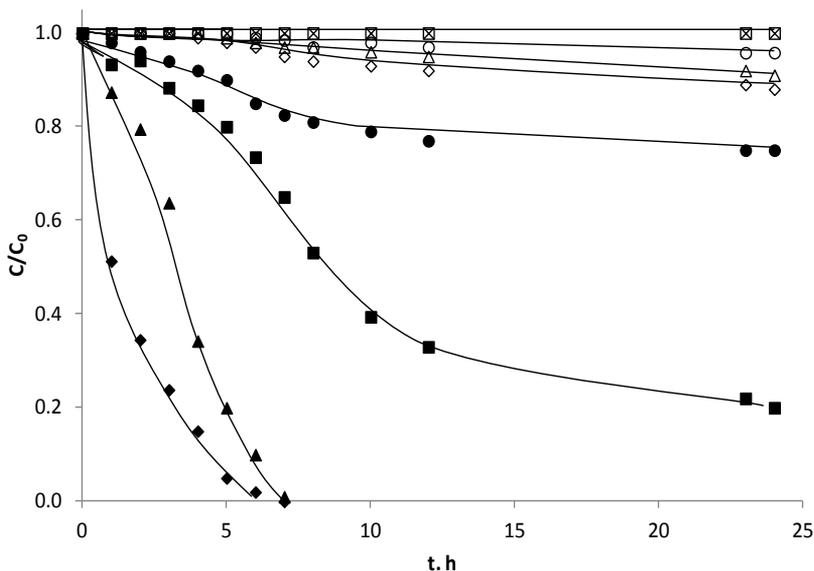


Figura 5.1. Cambios con el tiempo de la concentración remanente adimensional de compuestos farmacéuticos durante la oxidación biológica del agua residual donde se encuentran. Condiciones: $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$; Concentración de oxígeno disuelto ($C_{\text{O}_2,d}$) = $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, concentración inicial de Sólidos Suspendidos Volátiles (MLVSS_0) = $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; concentración inicial de cada compuesto farmacéutico dopado al agua ($C_{\text{M},0}$) = $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Símbolos: ◆ : AAF; ○ : ANT; ▲ : CAF; × : CRB; △ : DCF; ◇ : HCT; □ : KET; ■ : MET; ● : SMX.

Debe aclararse que en este trabajo no se ha intentado estudiar el mecanismo de eliminación de compuestos farmacéuticos por oxidación biológica dado que pueden desarrollarse dos posibles vías: la oxidación biológica por sí misma y la adsorción sobre los lodos activos. El objetivo fue solamente comprobar la magnitud de eliminación y compararla con la del proceso químico siguiente. En cualquier caso, debe resaltarse que

anteriores trabajos indican que la adsorción es la principal vía de eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas residuales urbanas (Radjenović y col., 2009, Stevens-Garmon y col., 2011, Dionisi y col., 2006, Byrns, 2001, Hyland y col., 2012, Yang y col., 2012). En la *Figura 5.2*, por otra parte, se muestra la evolución temporal del COT correspondiente al experimento de la *Figura 5.1*.

Como puede observarse en la *Figura 5.2*, durante las primeras 10 horas y después de 24 horas de tratamiento se alcanzan conversiones de COT de alrededor del 55% y 60%, respectivamente. Los resultados de la DQO con el tiempo son similares. En este caso se da una significativa disminución de la DQO después de las 2 primeras horas de tratamiento. Después de este tiempo, la DQO permaneció prácticamente constante.

El efecto de la concentración de lodos también se estudió. Sin embargo, en este caso, los cambios en la concentración de MLVSS no dieron lugar a variación significativa alguna de la concentración de farmacéuticos, del COT y de la DQO.

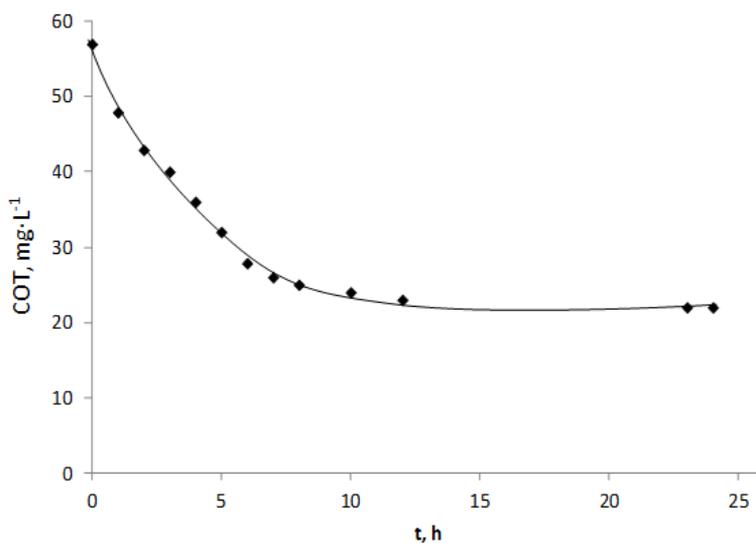


Figura 5.2. Cambios del COT con el tiempo de reacción durante la oxidación biológica del agua residual dopada con compuestos farmacéuticos. Condiciones como en la *Figura 5.1*.

5.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

En una segunda serie de experimentos, se aplicaron distintos POAs al agua residual urbana tratada biológicamente. Para estos casos, esta agua tratada en el laboratorio por oxidación biológica durante 7 horas, tiempo de residencia hidráulico de la EDAR de Badajoz, era, a continuación, sometida a diversos POAs. Por tanto, en estas muestras, la concentración de los farmacéuticos era la que tenían al acabar el tratamiento biológico. En consecuencia, esta agua solo contenía 7 de los 9 compuestos inicialmente dopados al agua residual urbana.

Los procesos de oxidación aplicados fueron la ozonación simple, la oxidación fotocatalítica y la ozonación fotocatalítica. Asimismo, se desarrollaron experimentos de fotólisis directa por razones comparativas. Se utilizaron dos catalizadores de hierro, uno en disolución, Fe(III), y otro como sólido, la magnetita (Fe_3O_4).

Como se ha publicado en trabajos anteriores, la fotólisis de estos catalizadores da lugar a radicales hidroxilo (Feng y Nansheng, 2000; Rodríguez y col., 2011b). Como era de esperar, la fotólisis directa de los 7 farmacéuticos remanentes no condujo a resultados positivos de eliminación dado que estos compuestos no absorben radiación en el intervalo de longitudes de onda emitido por la lámpara UV-A utilizada. Tampoco la oxidación catalizada (en ausencia de radiación) dio lugar a resultados positivos.

Como muestra la *Figura 5.3*, a modo de ejemplo, los procesos de ozonación fueron los únicos dentro de los de oxidación química estudiados en este trabajo que dieron lugar a una total o parcial eliminación de los contaminantes farmacéuticos seleccionados. Esto, por otra parte, confirma anteriores trabajos de ozonación de estos compuestos en agua ultrapura y a más alta concentración de los mismos (Beltrán y col., 2008; García-Araya y col., 2010, Rivas y col., 2012).

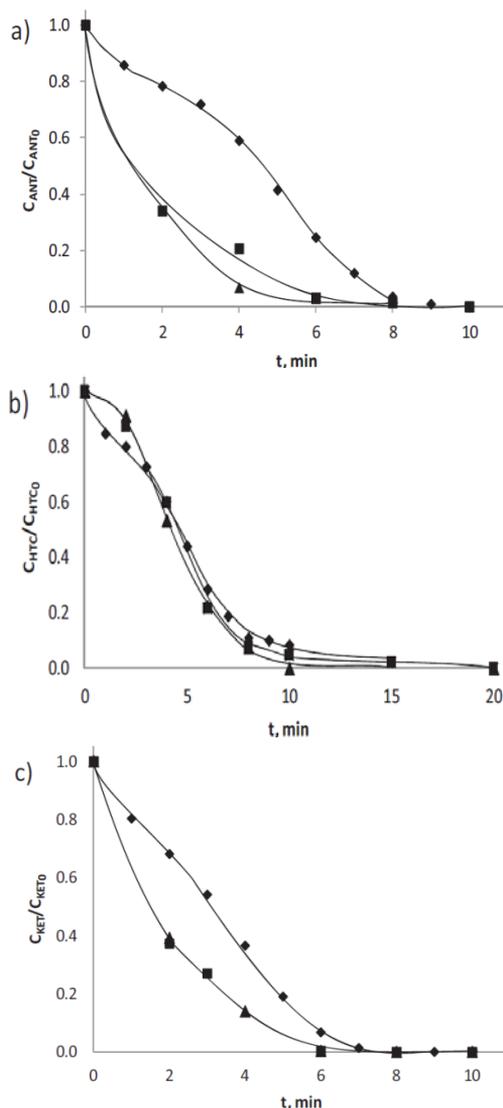


Figura 5.3. Cambios con el tiempo de reacción de la concentración remanente adimensional de ANT (a), HCT (b) y KET (c) durante los procesos de ozonación para la mineralización del agua residual biológicamente tratada (7 horas).

Condiciones: $T = 20^{\circ}C$, $pH = 3$ (sistemas tamponados), caudal de gas = $35 L \cdot h^{-1}$, concentración de ozono en el gas alimentado = $13 mg \cdot L^{-1}$; concentración total de compuestos farmacéuticos después del tratamiento biológico = $1,3 mg \cdot L^{-1}$;

$C_{Fe(III)} = 2,8 mg \cdot L^{-1}$; $C_{Fe_3O_4} = 150 mg \cdot L^{-1}$; $COT_0 = 26 mg \cdot L^{-1}$.

Símbolos: \blacklozenge O_3 ; \blacksquare $O_3/Fe(III)/UV-A$; \blacktriangle $O_3/Fe_3O_4/UV-A$

Debe indicarse, sin embargo, que hablar de eliminación total significa dejar los compuestos en una concentración por debajo del límite de detección del método de HPLC aplicado que resultó ser de alrededor de $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Así, en la *Figura 5.3 a, b y c* se muestran algunos resultados de los procesos de ozonación aplicados. Como puede observarse, la *Figura 5.3* muestra, como ejemplos, los cambios temporales observados en la concentración de tres de los siete compuestos farmacéuticos aún presentes en el agua biológicamente tratada después de 7 horas de oxidación biológica. Estos compuestos son ANT, HCT y KET. Los otros cuatro mostraron similares resultados de eliminación. Como se observa en la *Figura 5.3*, los compuestos farmacéuticos se eliminan en menos de 10 minutos, independientemente del proceso de ozonación aplicado.

Al contrario de los resultados mostrados con los compuestos farmacéuticos, los parámetros globales que miden el contenido orgánico o la presencia de compuestos insaturados (anillos aromáticos, dobles enlaces entre carbonos, etc), es decir, el COT o la absorbancia del agua a 254 nm, fueron diferentes según el proceso de ozonación aplicado. Así, la *Figura 5.4* muestra la variación con el tiempo de la eliminación porcentual de COT durante los tres procesos de ozonación investigados.

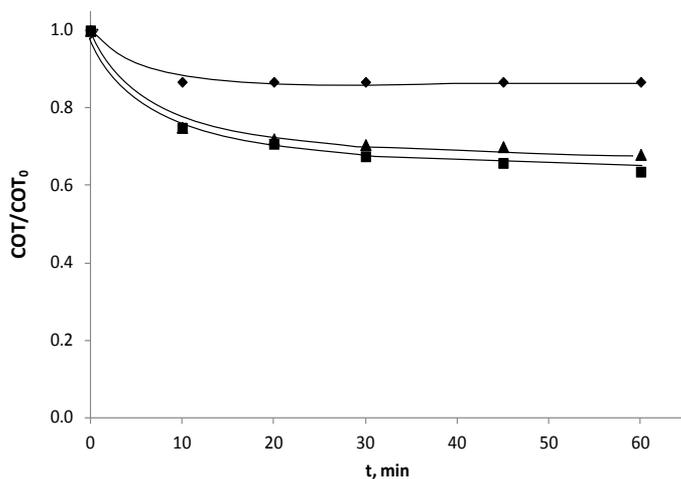


Figura 5.4. Cambios con el tiempo del COT adimensional durante los procesos de ozonación para la mineralización del agua residual biológicamente tratada (durante 7 horas). Condiciones y símbolos como en la *Figura 5.3*.

Como puede verse, la ozonación simple condujo aproximadamente a un 13% de reducción del COT después de 30 min de proceso, mientras que las ozonaciones fotocatalíticas con Fe_3O_4 y Fe(III) permitieron alcanzar alrededor del 32 y 36% de reducciones de COT, respectivamente. Los resultados concernientes a la DQO fueron similares.

En la *Figura 5.5*, por otra parte, se presentan los resultados de la absorción a 254 nm del agua tratada. Se observa que la ozonación fotocatalítica también conduce a mayores reducciones de la absorbancia, es decir, de los compuestos insaturados presentes, por encima de las alcanzadas por la ozonación simple (después de 30 min, se alcanzaron reducciones del 60 y 50% en los procesos de ozonación fotocatalítica y simple, respectivamente).

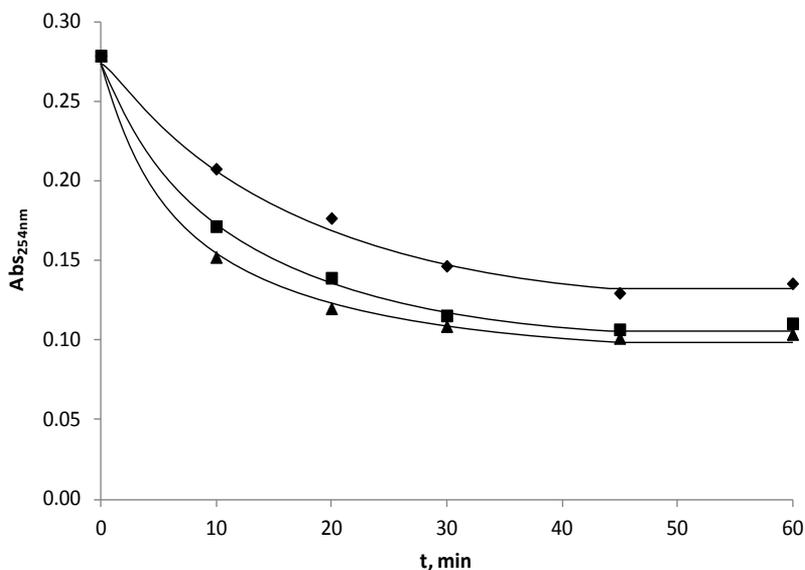


Figura 5.5. Cambios con el tiempo de la absorbancia a 254 nm durante los procesos de ozonación para la mineralización del agua residual biológicamente tratada (durante 7 horas). Condiciones y símbolos como en la *Figura 5.3*.

5.2.1. Consumo de ozono

Para los procesos de ozonación investigados, el consumo de ozono por unidad de COT eliminado se determinó siguiendo la ecuación (5.1):

$$\Psi_{O_3} = \frac{m_{O_3,e} \cdot t - (\int m_{O_3,s} \cdot dt + C_{O_3} \cdot V)}{(COT_0 - COT_t) \cdot V} \quad (5.1)$$

donde $m_{O_3,e}$ y $m_{O_3,s}$ representan los caudales molares de ozono en el gas de entrada y salida del reactor, respectivamente, $C_{O_3,dis}$ es la concentración de ozono disuelto en el agua, V el volumen de reacción, t el tiempo de reacción y COT_0 y COT_t el COT al comienzo y a un tiempo t de oxidación, respectivamente. La *Tabla 5.1* presenta los resultados obtenidos. Como se observa en la misma, los procesos de ozonación fotocatalítica consumen menos ozono para eliminar un mg de COT que la ozonación simple. En relación a la mineralización de los compuestos orgánicos presentes y a la economía para reducir costes por la producción de ozono, lo anterior confirma que la ozonación fotocatalítica es un proceso más económico.

Tabla 5.1. Consumo de ozono (Ψ_{O_3}) por COT eliminado durante los procesos de ozonación del agua residual dopada con los compuestos farmacéuticos estudiados y biológicamente tratada durante 7 h.

		$\Psi_{O_3}^a$		
		O ₃	O ₃ /Fe ₃ O ₄ /UV-A	O ₃ /Fe(III)/UV-A
t, min	Sistema			
10		17,2	10,8	10,5
20		26,4	13,9	13,7
30		36,2	17,2	16,0
45		46,8	21,9	21,4
60		59,4	22,8	22,7

^a Unidades: mg O₃·mg⁻¹ COT. Condiciones como en la *Figura 5.3*.

5.2.2. Rendimiento parcial de oxidación

Para poder establecer cuantitativamente la capacidad de oxidación de los sistemas estudiados, se calculó el rendimiento parcial de oxidación, μ_{partox} , (Rivas y col., 2001) como sigue:

$$\mu_{partox} = \frac{DQO_{partox}}{DQO_0 - DQO} \cdot 100 \quad (5.2)$$

donde:

$$DQO_{partox} = \left(\frac{DQO_0}{COT_0} - \frac{DQO}{COT} \right) \cdot COT \quad (5.3)$$

El rendimiento parcial de oxidación indica el porcentaje de DQO eliminada que no ha sido mineralizado. Estos parámetros se calcularon también para la oxidación biológica. Así, para el primer tratamiento, el rendimiento de oxidación parcial fue del 1,1%, lo que significa que el 98,9% de la DQO eliminada se mineralizó. Para los procesos de ozono, los resultados fueron los siguientes: en la ozonación simple se alcanzó un 100% de mineralización en la DQO eliminada en 10 minutos. Después de este tiempo no puede consignarse valor alguno dado que no se observaron posteriores reducciones de la DQO (ver también la *Figura 5.4*). En la ozonación fotocatalítica, independientemente del tipo de catalizador, el porcentaje de mineralización aumentó al 85% de la DQO eliminada en los primeros 20 minutos. A tiempos más avanzados de reacción, la DQO permaneció constante como sucedió con la ozonación simple a tiempos más cortos.

5.2.3. Estado de oxidación del carbono

El valor medio del estado de oxidación del carbono, VMEOC, es otro parámetro que se basa en las medidas de DQO y COT. Este parámetro da una estimación de la importancia de los compuestos oxigenados presentes en el agua. Varía desde -4 (que corresponde a compuestos orgánicos como el metano) hasta +4 (que corresponde a compuestos inorgánicos como el anhídrido carbónico). En un proceso de oxidación, independientemente del

VMEOC, lo que verdaderamente importa es el aumento observado en el VMEOC durante el proceso de oxidación, es decir, $\Delta[\text{VMEOC}]$. Ambos parámetros se definen como sigue (Rivas y col., 2001):

$$\text{VMEOC} = \frac{4\left(\text{COT} - \frac{12}{32}\text{DQO}\right)}{\text{COT}} \quad (5.4)$$

$$\Delta[\text{VMEOC}] = 4\left(\frac{\text{DQO}_0}{\text{COT}_0} - \frac{\text{DQO}}{\text{COT}}\right) \cdot \frac{12}{32} \quad (5.5)$$

Para el tratamiento biológico, VMEOC varió desde -2 a la salida del sedimentador primario (agua residual urbana tratada incluyendo el dopaje con los compuestos farmacéuticos) a +1 para el agua biológicamente tratada después de 7 horas, es decir, el incremento del VMEOC fue +3. Estos resultados indican que el tratamiento biológico solo condujo a un estado de oxidación parcial del carbono remanente. Para los procesos de ozonación los resultados fueron: para la ozonación simple no se observó incremento en el VMEOC mientras que para los procesos de ozonación fotocatalítica, después de 1 hora de reacción, se observó un incremento de 0,3. Sin embargo, debe recordarse que estos parámetros incluido el rendimiento parcial de oxidación deben tomarse con precaución dado que sus valores pueden también deberse a la presencia de compuestos inorgánicos que contribuyan a incrementar la DQO.

5.3. BIODEGRADABILIDAD

La relación entre DBO_5 y DQO se toma generalmente como una medida de la biodegradabilidad del agua residual. En este trabajo este parámetro se ha medido al comienzo y término de los procesos biológico y químico. Los resultados se muestran en la *Tabla 5.2*.

Como puede observarse de la *Tabla 5.2*, después del tratamiento biológico se alcanza un incremento del 50% de la biodegradabilidad mientras que el posterior tratamiento con ozono conduce a otro incremento medio (entre los tres procesos de ozonación) del 100% de la biodegradabilidad. Sin embargo, si la biodegradabilidad del agua residual no

tratada (efluente del primario) se compara con la obtenida al final del tratamiento conjunto (biológico-químico) se obtiene un incremento medio del 200% en la biodegradabilidad.

Tabla 5.2. DBO₅, DQO y biodegradabilidad (medida como DBO₅/DQO) del agua residual urbana utilizada antes y después del tratamiento biológico y químico^a

Sistema	DBO ₅	DQO	DBO ₅ /DQO
Agua residual con los fármacos	90	228	0,4
Tratamiento Biológico ^b	30	52	0,6
O ₃ ^c	58	48	1,2
O ₃ /Fe ₃ O ₄ ·L-1N ^c	35	32	1,1
O ₃ /Fe(III)·L-1N ^c	40	30	1,3

^aUnidades en mg·L⁻¹. ^bCondiciones como en la *Figura 5.1* después de 7 horas de tratamiento. ^cCondiciones como en la *Figura 5.3* después de 1 hora de tratamiento.

5.4. ECOTOXICIDAD

Para comprobar la toxicidad del agua residual del efluente primario y la tratada biológica y químicamente, se llevaron a cabo ensayos de ecotoxicidad con el crustáceo *Daphia Magna*. Los resultados se muestran en la *Tabla 5.3*. En el test de control se obtuvo, después de 24 h, un CE₅₀ de 1,88 mg·L⁻¹ para dicromato potásico lo cual se sitúa dentro del rango permitido entre 0,6 y 2,1 mg·L⁻¹ como así se establece en la norma ISO 6341, lo que asegura la validez del ensayo.

Como puede observarse en la *Tabla 5.3*, solo el agua residual tratada con Fe(III) en la ozonación fotocatalítica dio lugar a un cierto grado de toxicidad. Este resultado, no obstante, puede atribuirse a la formación del complejo de ferrioxalato como se deduce de la *Figure 5.6*. Así, la *Figura 5.6* presenta la variación con el tiempo de reacción de la concentración total de hierro disuelto durante procesos fotocatalíticos con y sin ozono estudiados en este trabajo.

Tabla 5.3. Resultados de ecotoxicidad de los ensayos de inmovilización de *Daphnia Magna*.

Tratamiento	Tiempo de tratamiento (min)	Efecto (%)	
		24 horas	48 horas
Agua residual sin CEs	-	0	0
Agua residual con CEs	-	0	0
Tratamiento biológico ^a	420	0	0
O ₃ ^b	60	0	10
O ₃ /Fe ₃ O ₄ /UV-A ^b	60	5	5
O ₃ /Fe(III)/UV-A ^b	60	77	94

^aCondiciones como en la Figura 5.1. ^bCondiciones como en la Figura 5.3.

En la Figura 5.6 puede observarse cómo durante la oxidación fotocatalítica con Fe₃O₄, independientemente de la presencia de ozono, no hubo lixiviación de hierro mientras que durante los mismos procesos pero con Fe(III), la presencia de ozono condujo a un descenso de la concentración total de hierro disuelto durante los primeros 30 minutos de reacción, indudablemente debido a la formación de ferrioxalato.

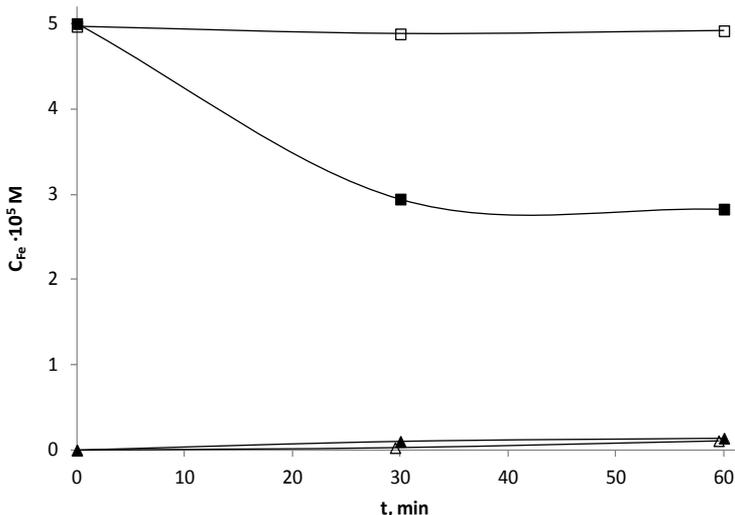


Figura 5.6. Variación de la concentración total de hierro con el tiempo de reacción durante los procesos de oxidación fotocatalítica para la mineralización del agua residual biológicamente tratada (tras 7 horas). Condiciones como en la Figura 5.3. Símbolos: ■ O₃/Fe(III)/UV-A; □ O₂/Fe(III)/UV-A; ▲ O₃/Fe₃O₄/UV-A; △ O₂/Fe₃O₄/UV-A

El ácido oxálico es un producto final muy común en los procesos de ozonación (Gimeno y col., 2005; Beltrán y col.; 2006, Aguinaco y col., 2012) que también fue detectado en este trabajo. En ausencia de ozono, sin embargo, no se observa descenso de la concentración total de hierro disuelto lo que se debió a la ausencia de ácido oxálico en este proceso. La toxicidad que el complejo de ferrioxalato genera en la *Daphnia Magna* ha sido observada por Trovó y col (2011, 2012) durante la oxidación foto Fenton de amoxicilina y paracetamol (acetaminofeno) con FeSO_4 y ferrioxalato de potasio como catalizadores. Estos autores indicaron que durante un test de control con ferrioxalato se produjo una inhibición del 100% en la movilidad de las *Daphnia Magna*.

5.5. ASPECTOS CINÉTICOS

Como puede deducirse de este trabajo, los procesos de oxidación fotocatalítica en ausencia de ozono requieren tiempos de reacción superiores a 1 hora para observar alguna degradación significativa de los compuestos estudiados y del COT del agua residual. Los procesos con ozono, por otra parte, son reacciones heterogéneas complejas de tipo gas-líquido que implican reacciones múltiples en serie-paralelo y cuya cinética depende tanto de la transferencia de ozono como de las reacciones químicas (Beltrán, 2004).

Para establecer la correspondiente expresión cinética se necesita conocer el régimen cinético donde estas reacciones se desarrollan, es decir, conocer si las reacciones son lentas o rápidas con respecto a la velocidad de transferencia de materia. Así, es necesario determinar el número de Hatta, Ha , de estas reacciones. Este número, para una reacción gas-líquido irreversible de segundo orden, como lo son las reacciones en el agua, entre el ozono y un compuesto M se define como sigue:

$$Ha = \frac{\sqrt{kD_{O_3}C_M}}{k_L} \quad (5.6)$$

donde k , D_{O_3} , C_M and k_L son la constante cinética de la reacción ozono-compuesto M, la difusividad del ozono en el agua, la concentración del compuesto M y el coeficiente individual de transferencia de materia en la fase líquida, respectivamente.

La *Tabla 5.4* muestra los valores de H_a correspondientes a las reacciones ozono-compuesto farmacéutico al inicio del proceso de ozonación, es decir, con valores de C_M al inicio de la reacción o después del tratamiento biológico. Debe en este punto recordarse que los compuestos estudiados se disocian al aumentar el pH del agua y, en consecuencia, la constante k_D (en realidad una constante media correspondiente a las reacciones de ozono con las formas disociada y sin disociar) varía con el pH del agua (Hoigné y Bader, 1983b). En este trabajo, debido a la carencia de datos bibliográficos sobre k_D a pH 3, el parámetro H_a se ha determinado a partir de los valores de la constante directa a pH 7.

Tabla 5.4. Valores del número de Hatta para las reacciones directas ozono-compuesto farmacéutico^a

Compuesto farmacéutico	C_M , mg·L ⁻¹ ^b	k_{O_3} , M ⁻¹ ·s ⁻¹	H_a	Referencia
ANT	0,197	$6,15 \times 10^5$ ($4,07 \times 10^5$) ^c	0,66 (0,54)	(Rivas y col, 2011)
CRB	0,200	3×10^5	0,42	(Huber y col., 2003)
DCF	0,194	10^6	0,67	(Huber y col., 2003)
HCT	0,190	$3,1 \times 10^3$ (91,3) ^d	0,04 (0,01)	(Real y col., 2010)
KET	0,200	$3,4 \times 10^5$	0,43	(Rivas y col, 2011)
MET	0,130	2×10^3 (330) ^d	0,03 (0,01)	(Benner y col., 2008)
SMX	0,165	$4,1 \times 10^5$ ($3,17 \times 10^5$) ^d	0,43 (0,37)	(Beltrán y col., 2009)

^a $k_L=5 \times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Charpentier, 1981); $D_{O_3}=1,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (Johnson y Davis, 1996); pH 7 a menos que se indique otro valor. ^b C_M es la concentración del compuesto farmacéutico después del tratamiento biológico. ^cConstante cinética a pH 2. ^dConstante cinética a pH 3.

Como puede observarse en la *Tabla 5.4*, Ha es mayor que 0,3 excepto para los casos de las reacciones de ozono con HCT y MET. De acuerdo a la teoría cinética de las reacciones gas-líquido (Charpentier, 1981) esto significa que solo las reacciones de ozono con HCT y MET son lentas. En este caso, como se demuestra en un trabajo anterior (Beltrán, 1995) la desaparición de HCT y MET puede ser debida a la contribución competitiva de la reacción directa ozono-compuesto y de la reacción radical hidroxilo-compuesto. Así, para un reactor semicontinuo de mezcla perfecta como el utilizado en este trabajo, los balances de HCT y MET pueden expresarse como sigue:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_{O_3-M}C_{O_3}C_M + k_{OH^\cdot-M}C_{OH^\cdot}C_M \quad (2.60)$$

donde C_M y C_{O_3} son las concentraciones de compuesto y ozono en agua, respectivamente, y $k_{HO^\cdot-M}$ la constante cinética de la reacción entre el radical hidroxilo y el compuesto M.

Para el resto de los compuestos farmacéuticos, sin embargo, las reacciones son moderadas (tanto la velocidad de reacción como la transferencia de materia controlan la cinética de la reacción) de modo que la *ecuación (2.60)* no puede ser aplicada a estos casos. En consecuencia, si los compuestos farmacéuticos pueden eliminarse en los procesos con ozono tanto por reacciones directas con el mismo como por reacción con radicales hidroxilo (Beltrán, 2004) (caso del HCT y MET) la aplicación de un POA con ozono es, *a priori*, recomendable para incrementar la velocidad de eliminación de estos compuestos del agua. Para HCT y MET, el porcentaje de la contribución de la reacción directa con ozono (%RD) para su eliminación puede calcularse mediante la *ecuación (5.7)*:

$$\%RD = \frac{k_D C_M D_{O_3}}{-\frac{dC_M}{dt}} \quad (5.7)$$

La *Tabla 5.5* muestra los valores de %RD correspondientes a la eliminación de HCT y MET.

Tabla 5.5. Importancia relativa de la reacción directa con ozono, %.

O₃			
t, min	C_{O₃}, M	HCT	MET
2	5×10^{-7}	2,1	15,9
5	10^{-6}	1,9	30,9
10	$7,8 \times 10^{-6}$	12,7	35,9
O₃/Fe₃O₄/UV-A			
t, min	C_{O₃}, M	HCT	MET
2	5×10^{-7}	2,0	23,9
5	10^{-6}	1,3	17,9
10	5×10^{-6}	4,7	27,5
O₃/Fe(III)/UV-A			
t, min	C_{O₃}, M	HCT	MET
2	5×10^{-7}	2,1	2,1
5	10^{-6}	1,4	7,2
10	5×10^{-6}	3,4	12,2

Como puede verse, HCT se elimina principalmente por la acción de radicales hidroxilo mientras que MET se elimina con cierta contribución de la reacción directa con ozono. En cualquier caso, el aumento del tiempo de reacción conduce a un aumento de la contribución de la reacción directa. Por ejemplo, durante la ozonación simple, después de 10 minutos de reacción, las concentraciones remanentes de HCT y MET son 17 y 30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, y la contribución de la acción directa del ozono es de 12,7 y 35,9%, respectivamente. Tendencias similares se observaron en las ozonaciones fotocatalíticas. De acuerdo a estos resultados pueden realizarse predicciones sobre la eliminación de los compuestos farmacéuticos del agua en procesos con ozono cuando estos compuestos están presentes en el agua a muy baja concentración (del orden de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Para estas bajas concentraciones, Ha es muy inferior a 0,3 (independientemente de que el valor del pH sea 3 ó 7), es decir, cualquier reacción entre el ozono y el compuesto a tratar será lenta y la ecuación (2.60) puede aplicarse. Para ello, deben conocerse la velocidad de acumulación del compuesto ($-dC_M/dt$) y la concentración de ozono disuelto.

Así, cuando la concentración del compuesto es muy baja pueden realizarse predicciones de la velocidad de reacción admitiendo que el proceso sigue una cinética de pseudo primer orden. De hecho, esta hipótesis puede aplicarse a los casos de la ozonación de HCT y MET. Así, la cinética de oxidación del compuesto M puede preverse con la ecuación (5.8):

$$-\frac{dC_M}{dt} = k' \cdot C_M \quad (5.8)$$

El análisis por mínimos cuadrados del logaritmo de la concentración de MET y HCT frente al tiempo permite obtener los valores de k' que se muestran en la *Tabla 5.6*.

Tabla 5.6. Constante cinética aparente de pseudo primer orden (ver ecuación (5.8)) y predicción de la contribución porcentual de la reacción directa de ozono con HCT y MET a baja concentración (200 ng·L⁻¹)^a

Tratamiento	HCT		MET	
	k', s^{-1}	% RD	k', s^{-1}	% RD
O ₃	$2,6 \times 10^{-3}$	0,3	$1,2 \times 10^{-3}$	2,9
O ₃ /Fe ₃ O ₄ /UV-A	$4,2 \times 10^{-3}$	0,2	$1,6 \times 10^{-3}$	2,1
O ₃ /Fe(III)/UV-A	$3,1 \times 10^{-3}$	0,3	$7,6 \times 10^{-3}$	0,4

^aCondiciones como en la *Figura 5.3*.

Como puede observarse los procesos de ozonación fotocatalítica dan lugar a valores de k' superiores a los del proceso de ozonación simple. Sin embargo, el efecto sobre ambos compuestos es diferente. Así, para eliminar MET es más recomendable la ozonación fotocatalítica con Fe(III) que con Fe₃O₄. Por el contrario, la eliminación de HCT con magnetita (Fe₃O₄) resultó ser el proceso de ozonación más apropiado. A partir de los valores de k' y para una concentración de HCT y MET de 200 ng·L⁻¹ se calcularon las velocidades de acumulación de ambos compuestos a partir de la ecuación (5.8).

La concentración de ozono disuelto es también necesaria para aplicar la ecuación (5.7). Así, se supuso un valor de 10⁻⁷ M, que constituye una hipótesis razonable para el inicio del proceso de ozonación dado que a los 2 minutos de reacción se determinó experimentalmente un valor de

5×10^{-7} M para la concentración de ozono disuelto. Con k' , k_D , C_{O_3} y C_M conocidas, la contribución de la reacción directa en la eliminación de los compuestos puede predecirse a partir de la ecuación (5.7). Los resultados se muestran también en la *Tabla 5.6*. Como puede verse también para muy bajas concentraciones de los compuestos estudiados, como las que pueden tener en aguas residuales urbanas e independientemente del tipo de ozonación aplicada, la principal vía de eliminación (de HCT y MET) es a través de las reacciones con radicales hidroxilo. Así, para la eliminación de compuestos farmacéuticos a muy baja concentración resulta recomendable la aplicación de un proceso de ozonación fotocatalítica capaz de generar una elevada concentración de radicales hidroxilo.

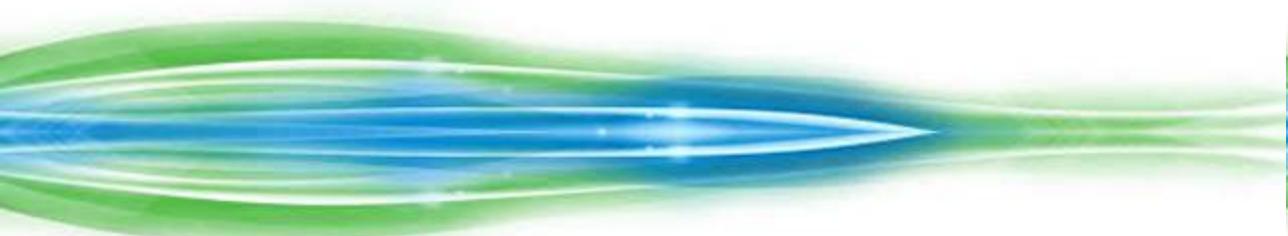
5.6. CONCLUSIONES

En este trabajo se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- La oxidación biológica aerobia del agua residual urbana dopada con nueve compuestos farmacéuticos solo elimina completamente AAF y CAF en 7 horas de reacción. El resto de compuestos permanece parcial o completamente refractario al proceso biológico.
- La aplicación de cualquier proceso de ozonación elimina los compuestos farmacéuticos remanentes en menos de 10 minutos.
- La biodegradabilidad (medida como DBO_5/DQO) del agua tratada aumenta después de ambos procesos de oxidación: 50% y 100% después del tratamiento biológico y químico, respectivamente. Comparada con el agua residual sin tratar (efluente del primario) la biodegradabilidad aumenta un 200% después del tratamiento secuencial biológico-químico
- Entre los procesos químicos, la ozonación fotocatalítica con Fe_3O_4 conduce al menor consumo de ozono por unidad de COT eliminada, después de 30 minutos de reacción.

- Los parámetros que miden la mejora de la oxidación del agua residual (rendimiento parcial de la oxidación y valor medio del estado de oxidación del carbono) también aumentan especialmente durante los procesos de ozonación.
- La ecotoxicidad para la *Daphnia Magna* resultó negativa en todos los casos excepto cuando Fe(III) se utilizó como fotocatalizador de la ozonación, probablemente debido a la formación de ferrioxalato.
- La aplicación de conceptos cinéticos de reacciones gas-líquido a los resultados de los procesos de ozonación permite predecir que los compuestos farmacéuticos en aguas residuales urbanas, a muy baja concentración ($< \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), son eliminados preferentemente por la acción de radicales libre hidroxilo frente a la acción directa del ozono. A concentraciones de cientos de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, sin embargo, otros compuestos (SMX, SCF, ANT, KET) son principalmente eliminados por la acción directa del ozono.

6. PROCESOS SECUENCIALES DE OXIDACIÓN AVANZADA CON OZONO Y OXIDACIÓN BIOLÓGICA PARA ELIMINAR COMPUESTOS FARMACEUTICOS SELECCIONADOS DE UN AGUA RESIDUAL URBANA



Artículo 3. Sequential ozone advanced oxidation and biological oxidation processes to remove selected pharmaceutical contaminants from an urban wastewater

Azahara Espejo, Almudena Aguinaco, J. F. García-Araya & Fernando J. Beltrán.

Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering

49 (9), 2014, 1015-1022

En el capítulo anterior (Espejo y col., 2014), después de la oxidación biológica se estudió la acción de algunos POAs: combinaciones de ozono con luz UV-A y catalizadores de hierro (Fe(III) and Fe_3O_4). Sin embargo, para completar el estudio, es también necesario estudiar la combinación secuencial inversa de estos dos sistemas de oxidación: primero aplicando los POAs como tratamiento previo y a continuación el tratamiento biológico aerobio convencional. Este orden secuencial podría ser una buena opción en algunos casos. Por ejemplo, la utilización de POAs puede recomendarse como etapa de pretratamiento si se pueden convertir los compuestos orgánicos persistentes, inicialmente presentes en el agua residual, en otros intermedios más biodegradables que los de partida para que posteriormente puedan tratarse en un proceso biológico logrando una mayor eficacia y reduciendo el coste (Sarriá y col., 2002; Oller y col., 2011).

Así, en este capítulo, un agua residual urbana proveniente del decantador primario de una EDAR, dopada con los nueve contaminantes emergentes (CEs) mencionados anteriormente (Espejo y col., 2014), se ha tratado química y biológicamente en dos etapas secuenciales con los diferentes POAs y lodos activados, respectivamente.

Los POAs aplicados han sido ozono (O_3) sólo y combinado con radiación UV-A (luz negra: LN) y dos catalizadores de hierro ($\text{O}_3/\text{LN}/\text{Fe(III)}$, $\text{O}_3/\text{LN}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) u ozonación fotocatalítica. Estos dos catalizadores se seleccionaron dada la efectividad de los óxidos de hierro como catalizadores para este tipo de POAs. Por un lado, el Fe(III) combinado con radiación y ozono podría ser una buena alternativa al proceso Foto-Fenton y, por otra parte, el catalizador Fe_3O_4 es un óxido mixto de Fe(II) y Fe(III) que posee propiedades magnéticas lo cual le confiere la ventaja de ser un sólido fácil de separar del agua.

Además, también se abordaron en este trabajo el estudio de la ecotoxicidad de las muestras tratadas tanto química y biológicamente así como distintos aspectos cinéticos de los tratamientos.

6.1. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

6.1.1. Eliminación de compuestos farmacéuticos de las aguas residuales

En primer lugar, se llevó a cabo una serie de experimentos de oxidación mediante O_3 y las combinaciones O_3/LN , $O_3/LN/Fe(III)$ y $O_3/LN/Fe_3O_4$, de una mezcla de nueve compuestos farmacéuticos (acetaminofeno -AAF-, antipirina -ANT-, cafeína -CAF-, carbamazepina -CRB-, diclofenaco -DCF-, hidroclorotiazida -HCT-, ketorolaco -KET-, metoprolol -MET- y sulfametoxazol -SMX-), disueltos en agua residual urbana tomada del efluente del sedimentador primario en la planta de tratamiento de aguas residuales municipales de Badajoz.

Con respecto a la eliminación específica de los compuestos farmacéuticos estudiados, la aplicación de ozono y de los procesos de ozonación fotocatalítica, conduce a concentraciones por debajo del límite de detección del método aplicado de HPLC ($2 \mu g \cdot L^{-1}$) en 1 h de reacción. Por otro lado, como se esperaba, la fotólisis directa de cualquiera de los nueve compuestos no condujo a resultados positivos en cuanto a su eliminación ya que estos compuestos no absorben radiación en la longitud de onda emitida por la lámpara UV-A de LN utilizada en este trabajo. Tampoco la oxidación (sin ozono) fotocatalítica con los catalizadores de hierro utilizados dio lugar a degradación alguna de los compuestos considerados.

A modo de ejemplo, las *Figura 6.1* y *Figura 6.2* muestran la evolución con el tiempo de reacción de las concentraciones de AAF y HCT para experimentos de ozonación y ozonación fotocatalítica.

Los nueve compuestos estudiados se comportan de dos maneras diferentes cuando son tratados mediante procesos de oxidación en los que interviene el ozono.

Así, como se observa en la *Figura 6.1* para AAF, no hay diferencias significativas en las velocidades de eliminación sea cual sea el proceso de ozonación aplicado (se obtuvieron resultados similares en el caso de ANT,

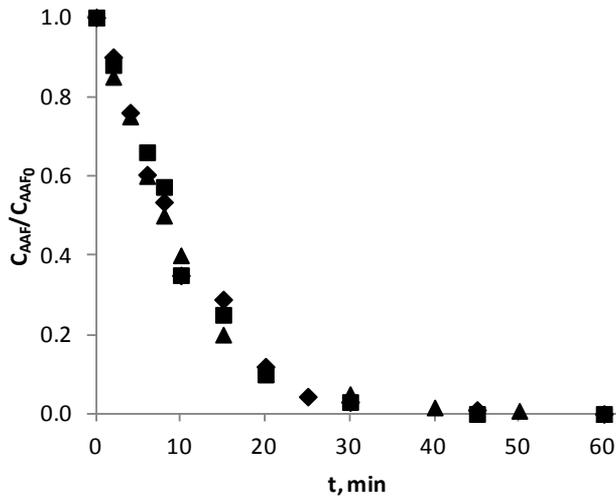


Figura 6.1. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de AAF durante los procesos de ozonación aplicados a un agua residual urbana dopada con los CE estudiados. Condiciones: T = 20°C, pH 3, (sistemas tamponados), caudal de gas (Q_g) = 35 L·h⁻¹, Concentración de ozono en el gas de entrada ($C_{O_3,e}$) = 13 mg·L⁻¹, Concentración de Fe(III) ($C_{Fe(III)}$) = 2,8 mg·L⁻¹, Concentración de Fe₃O₄ ($C_{Fe_3O_4}$) = 150 mg·L⁻¹. Símbolos: ◆ O₃, ▲ O₃/LN/Fe₃O₄, ■ O₃/LN/Fe(III).

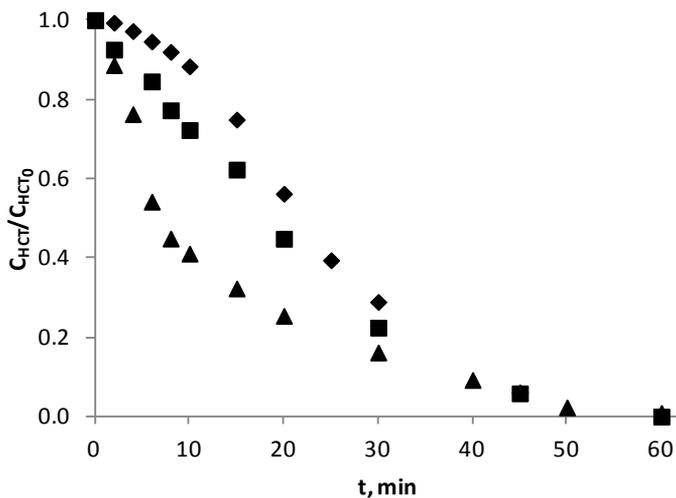


Figura 6.2. Evolución con el tiempo de la concentración remanente normalizada de HCT durante los procesos de ozonación aplicados a un agua residual urbana dopada con los CE estudiados. Condiciones y símbolos como en la Figura 6.1.

CRB, DCF, KET y SMX). Los resultados sugieren, *a priori*, que en las condiciones de trabajo la ozonación directa es el mecanismo principal de estos seis compuestos (AAF, ANT, CRB, DCF, KET y SMX). Pero no es el caso de HCT, para el que, como se muestra en la *Figura 6.2*, hay diferencias en las velocidades de eliminación dependiendo del sistema de oxidación aplicado (resultados similares se obtuvieron para CAF y MET). Estas diferencias son debidas a la contribución al proceso de oxidación de los radicales hidroxilo generados en el medio de reacción. Este modo de oxidación sería, *a priori*, la vía principal de eliminación de HCT, CAF y MET y explicaría el hecho de que el sistema de ozonación fotocatalítica da lugar a la mayor velocidad de eliminación.

6.1.2. Aspectos cinéticos

En este trabajo, se calcularon los números de Hatta (Ha) de las reacciones directas entre el ozono y los nueve compuestos farmacéuticos considerados. El número de Hatta (*ver expresión 4.8*) compara la importancia relativa de las velocidades de reacción química y de transferencia de materia en una reacción gas-líquido (Charpentier, 1981). La *Tabla 6.1* muestra los resultados obtenidos para una concentración inicial de compuesto farmacéutico de $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Se debe indicar que, tras la precedente búsqueda bibliográfica, no ha sido posible disponer de la constante de reacción directa del ozono a pH 3 correspondiente a su reacción con cada uno de los compuestos farmacéuticos estudiados. Es por ello que la mayoría de los valores de Ha calculados se corresponden a condiciones de pH 7 y sólo unos pocos de ellos corresponden al pH de las reacciones fotocatalíticas (pH 3).

Como puede verse en la *Tabla 6.1*, los valores de Ha son superiores a 0,3 excepto en los casos de reacciones de ozono con CAF, HCT y MET. Un valor de Ha inferior a 0,3 indica que la reacción directa del ozono con el compuesto tiene lugar en condiciones de régimen cinético lento. En esta situación, el ozono no solo estaría presente en la interfase gas-líquido, sino que podría alcanzar el seno del agua o la superficie del catalizador, de forma que la eliminación de CAF, HCT y MET del agua sería debida a dos

tipos de reacciones: las directas con el ozono y las que tienen lugar con el radical hidroxilo.

Tabla 6.1. Valores de Hatta para las reacciones directas ozono-CE^a

Compuesto farmacéutico	$k_{O_3}, M^{-1} s^{-1}$	Ha	Referencia
AAF	$4,11 \times 10^6$	1,92	(Andreozzi y col, 2003)
ANT	$6,15 \times 10^5$ $(4,07 \times 10^5)^c$	0,67 (0,54)	(Rivas y col, 2011)
CAF	650^d $(0,25)^e$	0,02 $(4,1 \times 10^{-4})$	(Broseus y col, 2009) (Rosal y col, 2009)
CRB	3×10^5	0,42	(Huber y col, 2003)
DCF	10^6	0,68	(Huber y col, 2003)
HCT	$3,1 \times 10^3$ $(91,3)^e$	0,04 $(6,5 \times 10^{-3})$	(Rivas y col, 2011)
KET	$3,4 \times 10^5$	0,43	(Rivas y col, 2011)
MET	2×10^3 $(330)^e$	0,03 (0,01)	(Benner y col, 2008)
SMX	$4,1 \times 10^5$ $(3,17 \times 10^5)^e$	0,47 (0,41)	(Beltrán y col 2009)

^a k_L : $5 \times 10^{-5} m s^{-1}$ (Charpentier, 1981), D_{O_3} : $1,7 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ (Johnson and Davis, 1996) pH 7 a menos que se indique lo contrario. ^bConcentración inicial de fármaco ($C_{M,0}$) = $200 \mu g L^{-1}$. ^cConstante cinética a pH 2. ^dConstante cinética a pH 8,1. ^eConstante cinética a pH 3.

Así, el balance de materia de los compuestos farmacéuticos en el reactor semicontinuo de mezcla perfecta utilizado en este trabajo se puede expresar como sigue:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_{O_3-M} C_{O_3} C_M + k_{OH\cdot-M} C_{OH\cdot} C_M \quad (2.60)$$

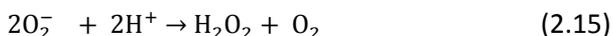
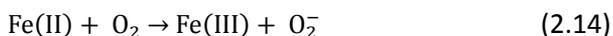
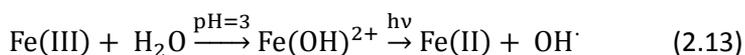
donde C_M es la concentración de compuesto farmacéutico, C_{O_3} es la concentración de ozono disuelto en el agua y k_D y $k_{OH\cdot}$ son las constantes de velocidad de las reacciones de los compuestos farmacéuticos con ozono y con el radical hidroxilo, respectivamente. De acuerdo con esta ecuación, el

tanto por ciento de eliminación debido a la reacción directa con el ozono pueden calcularse mediante la expresión (5.7):

$$\%RD = \frac{k_D C_M D_{O_3}}{\frac{dC_M}{dt}} \quad (5.7)$$

La *Tabla 6.2* muestra los valores de % RD correspondiente a la eliminación de CAF, HCT y MET. Como puede verse, las reacciones con radicales libres también son responsables de la oxidación, por lo que los procesos de ozonación fotocatalítica serían recomendables para eliminar CAF, HCT y MET. Por otro lado, para los procesos de ozonación y ozonación fotocatalítica $O_3/LN/Fe_3O_4$, el aumento del tiempo de reacción conduce a un aumento de la contribución de la reacción directa del ozono. Sin embargo, se observa una tendencia diferente cuando se aplica la ozonación fotocatalítica mediante $O_3/LN/Fe(III)$. En este caso, inicialmente aumenta la importancia de la contribución de la reacción directa, disminuyendo después de 30 min de reacción.

La formación de radicales hidroxilo puede tener lugar por diferentes vías. Así, la irradiación de catalizadores de hierro en disolución acuosa con luz ultravioleta conduce a radicales hidroxilo, como se ha demostrado en trabajos anteriores (Feng y Nansheng, 2000; Rodríguez y col., 2011).



El ion ferroso formado por reducción del ion férrico (*ver ecuación (2.13)*) también reaccionaría con ozono, formando el ion FeO^{2+} , el cual se hidrolizaría regenerando el ión férrico para iniciar la cadena por la *reacción (2.13)* y generar más radicales OH^\cdot :

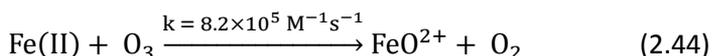


Tabla 6.2. Importancia relativa de la reacción directa, %

O₃				
t, min	C_{O₃}, M	CAF	HCT	MET
4	5×10^{-7}	0,02	3,0	15,2
10	2×10^{-6}	0,07	14,5	67,3
20	4×10^{-6}	0,12	22,3	100
30	$5,7 \times 10^{-6}$	0,14	19,7	100
45	$6,75 \times 10^{-6}$	0,43	100	100
60	7×10^{-6}	0,07	100	100
O₃/LN/Fe₃O₄				
t, min	C_{O₃}, M	CAF	HCT	MET
4	5×10^{-7}	0,004	1,5	7,6
10	$1,05 \times 10^{-6}$	0,011	3,3	18,7
20	2×10^{-6}	0,014	6,0	30,6
30	$2,7 \times 10^{-6}$	0,010	4,6	26,7
45	3×10^{-6}	6,91	100	100
60	$3,3 \times 10^{-6}$	71,6	100	100
O₃/LN/Fe(III)				
t, min	C_{O₃}, M	CAF	HCT	MET
4	5×10^{-7}	0,007	0,01	9,9
10	$1,5 \times 10^{-6}$	0,02	5,2	27,0
20	3×10^{-6}	0,016	5,0	23,8
30	$4,05 \times 10^{-6}$	0,007	3,2	19,9
45	$4,5 \times 10^{-6}$	0	0,92	11,4
60	$4,8 \times 10^{-6}$	0	0,17	0,45

Otra posible contribución a la formación de radicales hidroxilo es la reacción ozono-peróxido de hidrógeno en su forma iónica. En la ozonación en fase acuosa de compuestos orgánicos insaturados, como son los compuestos farmacéuticos estudiados en este trabajo, se forma peróxido de hidrógeno como resultado de la rotura del anillo aromático y/o de los

dobles enlace carbono-carbono en las reacciones directas del ozono con los compuestos farmacéuticos (Nakamuro y col., 1990). Esto se ha confirmado en los experimentos correspondientes llevados a cabo en este trabajo donde se puso de manifiesto la presencia de peróxido de hidrógeno en todos los sistemas oxidantes aplicados, alcanzando concentraciones de hasta $1,2 \times 10^{-4}$ M ($4,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Un aspecto importante y fundamental de los procesos de oxidación avanzada es la concentración de radicales hidroxilo. En este trabajo, dicha concentración se determinó aplicando la *ecuación (2.60)*, en la que las constantes de velocidad de las reacciones del radical hidroxilo con CAF, HCT y MET, se tomaron de la bibliografía (Broséus y col., 2009; Real y col., 2010; Benner y col., 2008). La *Tabla 6.3* muestra algunos de los resultados obtenidos.

Tabla 6.3. Concentración estimada para el radical hidroxilo, (M)

t, min	Proceso de Oxidación		
	O ₃	O ₃ /LN/Fe ₃ O ₄	O ₃ /LN/Fe(III)
4	$1,29 \times 10^{-13}$	$3,84 \times 10^{-13}$	$2,53 \times 10^{-13}$
10	$1,69 \times 10^{-13}$	$4,90 \times 10^{-13}$	$3,46 \times 10^{-13}$
20	$1,95 \times 10^{-13}$	$5,89 \times 10^{-13}$	$9,18 \times 10^{-13}$
30	$2,94 \times 10^{-13}$	$1,11 \times 10^{-12}$	$2,26 \times 10^{-12}$
45	$6,61 \times 10^{-14}$	$1,71 \times 10^{-15}$	$1,02 \times 10^{-11}$
60	$4,05 \times 10^{-13}$	$6,83 \times 10^{-17}$	$5,94 \times 10^{-11}$

$k_{\text{OH-CAF}}: 5,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{OH-HCT}}: 5,07 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$,
 $k_{\text{OH-MET}}: 7,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; Unidades en $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Como puede verse en la *Tabla 6.3*, la concentración de radicales hidroxilo aumenta cuando el ozono se combina con luz negra y fotocatalizadores de hierro, como podría esperarse según las *ecuaciones (5.8), (2.13) a (2.15), (2.44) y (2.45)*. Además, la concentración de radicales hidroxilo aumenta con el tiempo cuando se utiliza Fe(III). Sin embargo, cuando es Fe₃O₄ el fotocatalizador usado, la concentración de radicales hidroxilo disminuye después de 30 minutos de reacción. Estos resultados

justifican la evolución de la importancia relativa de la reacción directa del ozono que se muestra en la *Tabla 6.2*.

El aumento de la concentración radicales OH' cuando se aplicó ozonación fotocatalítica con Fe(III) podría deberse a la formación de ferricomplejos con ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como el ácido oxálico. La fotólisis de estos ferricomplejos para producir radicales OH, especialmente la del complejo ferrioxalato, tiene rendimientos cuánticos mayores que la fotólisis del Fe (III) (Mazelier y col., 1997; Abrahamson y col., 1994), de modo que su presencia mejora la velocidad del proceso. La formación de ferricomplejos debido a la presencia de diferentes ácidos carboxílicos se ha observado en este trabajo, como se muestra en la *Tabla 6.4*, y también explica la disminución observada en la concentración de hierro total con el tiempo, tal como se muestra en la *Figura 6.3*.

Tabla 6.4. Concentración de ácidos carboxílicos intermedios o finales identificados después de los tratamientos químicos aplicados^a

Compuesto identificado	O ₃	O ₃ /LN/Fe(III)	O ₃ /LN/Fe ₃ O ₄
Ácido Acético	19,23	16,59	3,56
Ácido Fórmico	5,14	5,31	4,18
Ácido Oxálico	0,64	0,61	0,89
Ácido Pirúvico	1,01	0,00	1,41
Ácido Propiónico	0,00	0,74	0,59
Ácido Succínico	0,77	0,00	0,71

^a Unidades en mg·L⁻¹

De la *Figura 6.3* se pueden hacer dos observaciones principales:

1. La concentración de Fe (II) es muy baja y se mantiene prácticamente constante con el tiempo, por lo que la mayor parte de la concentración de hierro total se corresponde con Fe (III).

2. La disminución de la concentración de hierro total (lo que equivale a decir concentración de Fe (III)) con el tiempo, especialmente a

partir de 30 minutos de reacción, confirma la formación de ferricomplejos con ácidos carboxílicos, principales productos finales de los procesos de ozonación.

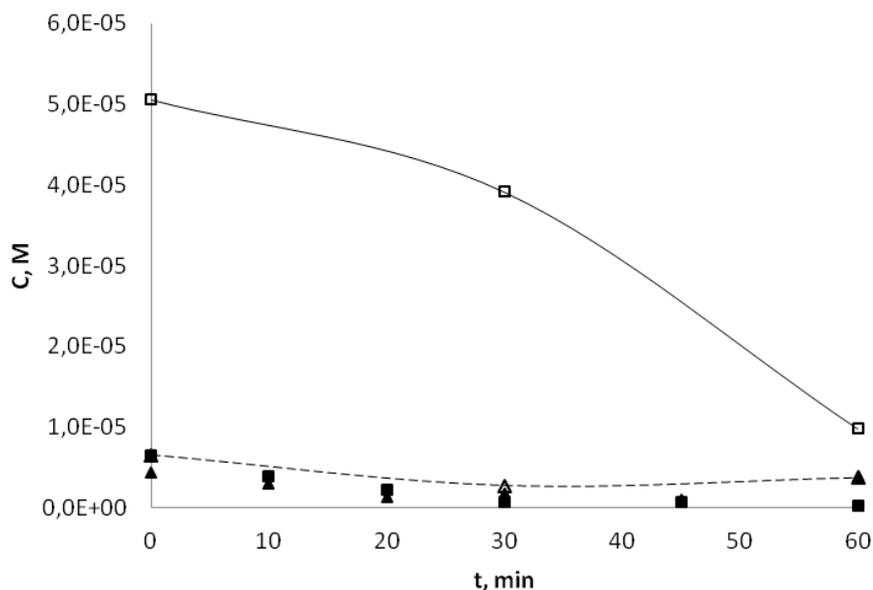


Figura 6.3. Evolución con el tiempo de la concentración de hierro total (líneas y símbolos vacíos) y de Fe(II) (símbolos negros) durante las ozonaciones fotocatalíticas aplicadas. Condiciones y símbolos como en la *Figura 6.1*.

6.1.3. COT, DQO y biodegradabilidad

Los sistemas aplicados O_3 , $O_3/LN/Fe_3O_4$ y $O_3/LN/Fe(III)$, solamente consiguen alcanzar una mineralización de los compuestos farmacéuticos estudiados del 3,4; 4,3 y 6 % respectivamente, en una hora de tratamiento.

Por tanto, dependiendo del proceso de ozonación aplicado, el carbono orgánico total, COT, inicial alimentado al tratamiento biológico subsiguiente fue 55; 54,5 y 53,6 $mg \cdot L^{-1}$. Por otra parte, los porcentajes de eliminación de demanda química de oxígeno, DQO, fueron mayores: 53, 38 y 36%, respectivamente, para los sistemas O_3 , $O_3/LN/Fe_3O_4$ y $O_3/LN/Fe(III)$.

Con el fin de establecer cuantitativamente la capacidad de oxidación de los sistemas estudiados, se determinó el estado de oxidación medio del carbono, VMEOC, así como el incremento observado en este parámetro durante el proceso de oxidación (Δ [VMEOC]) (ver ecuaciones (5.4) y (5.5)), Espejo y col., 2014. Sarria y col. (2002) señalan que un incremento de VMEOC de 1,5 es característico cuando se trata de compuestos alifáticos altamente oxidados y sustancias orgánicas fácilmente biodegradables, como es el caso del ácido oxálico, que puede eliminarse mediante tratamiento biológico convencional. Cuando se aplicaron los procesos de ozonación fotocatalítica, Δ [VMEOC] fue 1 en el caso del fotocatalizador Fe_3O_4 y 1,3 para el Fe (III). Por el contrario, el proceso de ozonación da lugar a incrementos de VMEOC más elevados, alcanzándose un valor de 3.1 después de 1 h de reacción. Sin embargo, debe recordarse que estos parámetros deben tomarse con precaución, ya que sus valores también pueden deberse a la presencia de sustancias inorgánicas que contribuyen al valor de la DQO. Por lo tanto, también se ha determinado la biodegradabilidad del agua tratada como el cociente DBO_5/DQO , parámetro que da una idea de la facilidad o dificultad para eliminar la carga contaminante mediante un tratamiento biológico aeróbico posterior (ver *Tabla 6.5*).

Tabla 6.5. DBO_5 , DQO y biodegradabilidad como DBO_5/DQO , del agua residual efluente del sedimentador secundario utilizada, antes y después de los procesos químicos aplicados^a

Sistema	DBO_5	DQO	DBO_5/DQO
Agua residual inicial dopada con los fármacos	90	228	0,40
O_3^b	92	107	0,86
$\text{O}_3/\text{LN}/\text{Fe}_3\text{O}_4^b$	77	180	0,43
$\text{O}_3/\text{LN}/\text{Fe(III)}^b$	70	170	0,41

^aUnidades en $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ para DBO_5 y DQO. ^bCondiciones como en la *Figura 6.1* después de 1 hora de tratamiento.

Como se observa en la *Tabla 6.5*, los procesos fotocatalíticos sólo originan un ligero aumento de la biodegradabilidad del agua residual

tratada, en tanto que la ozonación permite alcanzar un aumento del 115% de este parámetro.

A priori, no se esperaría esta baja eficiencia de los tratamientos de ozonación fotocatalítica, dada la elevada concentración de radicales hidroxilo que se genera en este tipo de procesos de oxidación avanzada (ver *Tabla 6.3*). Este bajo rendimiento puede ser debido a la presencia en el medio de reacción de ciertas estructuras orgánicas e inorgánicas, como ácidos húmicos (Prabhakaran y col., 2009), carbonatos, bicarbonatos y nitratos (Fatta-Kassinos y col, 2011), que reaccionan de forma preferente con los radicales hidroxilo, disminuyendo la cantidad de éstos disponibles para eliminar las especies objetivo.

Así, en principio, la secuencia de tratamiento recomendable sería un primer pretratamiento químico con ozono solo, seguido de una etapa de oxidación avanzada mediante radicales hidroxilo. Estos procesos químicos son capaces de convertir los compuestos orgánicos poco o nada biodegradables en compuestos biodegradables, de forma que se facilitaría un siguiente tratamiento de oxidación biológica.

6.2. TRATAMIENTO BIOLÓGICO

En una segunda serie de experimentos, se aplicó un tratamiento biológico a aguas residuales urbanas tratadas y no tratadas químicamente. En la *Figura 6.4* se presenta la evolución con el tiempo del carbono orgánico total, COT, correspondiente al proceso de tratamiento biológico del agua residual dopada no pretratada y pretratada químicamente. Los resultados de evolución de demanda química de oxígeno fueron similares.

Como puede verse en la figura 6.4, tiene lugar una reducción de COT de alrededor del 54% después del tratamiento biológico aerobio de 7 h cuando el agua residual no fue pretratada químicamente. En cambio, cuando el agua residual fue sometida a un pretratamiento con ozono, se alcanzó una reducción de COT de aproximadamente el 58% después de un tratamiento biológico de 3 h.

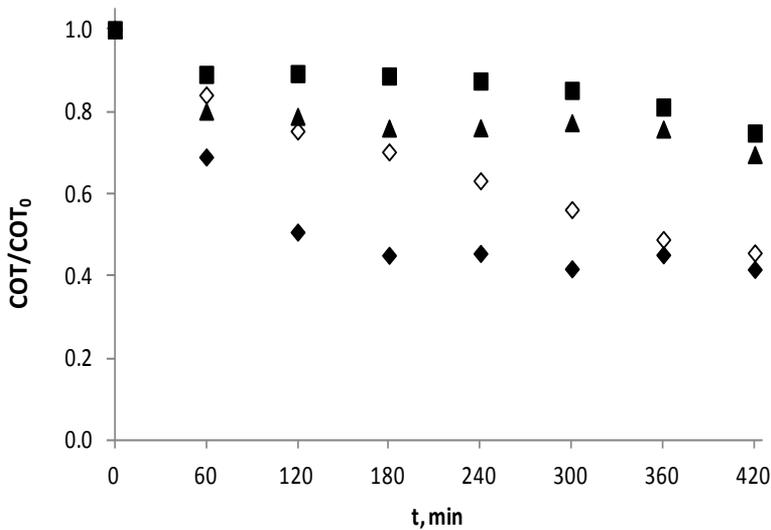


Figura 6.4. Cambios en el COT con el tiempo durante la oxidación biológica de agua residual urbana procedente del sedimentador primario no pretratada y pretratada químicamente. Condiciones: T = 20 °C; pH: 7,5; Concentración de oxígeno disuelto ($CO_{2,dis}$) = 3,0 mg·L⁻¹; Valor inicial de la concentración de lodos activos ($MLVSS_0$) = 1,0g·L⁻¹. Símbolos: ◇ Agua residual no pretratada. Pretratamientos: ◆ O₃, ▲ O₃/LN/Fe₃O₄, ■ O₃/LN/Fe(III).

Por otra parte, un pretratamiento mediante ozonación fotocatalítica no solo no mejora los resultados de un subsiguiente tratamiento biológico (tras 1 h de reacción los resultados son similares a los obtenidos para el agua residual no pretratada), sino que parece detenerse el proceso de eliminación de COT debido al tratamiento biológico al cabo de 1 h. Esto puede ser debido a la formación de productos intermedios tóxicos o/e inhibidores de la acción de los microorganismos, como puede deducirse de los datos de ecotoxicidad (ver *Tabla 6.6*). De hecho, no se observó ninguna inhibición en el movimiento de la *Daphnia Magna* cuando fue expuesta a aguas residuales que contenían los compuestos farmacéuticos estudiados, mientras que, como puede verse en la *Tabla 6.6*, la aplicación

de los procesos de ozonación fotocatalítica estudiados da lugar a productos intermedios que muestran alta toxicidad.

Tabla 6.6. Resultados de ecotoxicidad en los test de inmovilización de *Daphnia magna*.

Pretratamiento químico	Tiempo de tratamiento (min)	Efecto (%)	
		24 h	48 h
O ₃ /Fe(III)/LN ^a	60	76,5	94
O ₃ /Fe ₃ O ₄ /LN ^a	60	95	100

^aCondiciones como las de la Figura 6.1.

Dado que las concentraciones de ácidos carboxílicos detectadas en este trabajo estuvieron por debajo de la CE₅₀ (Randall y Knopp, 1980; Trenel y Kuhn, 1982; Sanderson y Thomsen, 2009; Guerra, 2001), en los experimentos en los que el agua residual se sometió a pretratamiento de ozonación fotocatalítica con Fe(III) como fotocatalizador, la toxicidad en *Daphnia Magna* debe ser debido a la formación de complejos de ferrioxalato (Espejo y col, 2014). Cuando se utilizó Fe₃O₄ como fotocatalizador la inmovilización de la *Daphnia Magna* debe ser probablemente debida a la presencia de otros intermedios no identificados, pues no se observó lixiviación de hierro ni disminución de la concentración de hierro total.

6.3. COMPARACIÓN DE LOS PROCESOS COMBINADOS

Para determinar el proceso combinado más recomendado para tratar un agua residual urbana del efluente del decantador secundario, dopada con los nueve productos farmacéuticos considerados en el presente trabajo, se comparó la influencia de la aplicación de los tratamientos de oxidación avanzada considerados antes y después de un tratamiento biológico convencional. No se observaron diferencias en la eliminación de los nueve compuestos farmacéuticos con las secuencias tratamientos

biológicos - químicos y tratamientos químicos - biológicos. Sin embargo, las velocidades de eliminación de COT y DQO así como los cambios en la ecotoxicidad fueron diferentes según la secuencia de tratamiento aplicada.

Los resultados obtenidos en un trabajo anterior (Espejo y col., 2014) indican que la ozonación fotocatalítica aplicada tras un tratamiento biológico convencional, produce con los dos fotocatalizadores considerados resultados similares en cuanto a evolución de COT y DQO. Concretamente, tras 8 horas de tratamiento (7 de tratamiento biológico seguido de 1 h de tratamiento químico), se obtuvieron reducciones del 69 y 71% de COT y del 86 y 87% de DQO cuando se utilizaron Fe_3O_4 y Fe(III) , respectivamente. Sin embargo, solo el agua tratada primero biológicamente y, a continuación, químicamente con el sistema $\text{O}_3/\text{LN}/\text{Fe(III)}$ muestra un determinado grado de ecotoxicidad.

Cuando se invierte la secuencia del tratamiento, es decir, se aplica primero un proceso químico (O_3 , $\text{O}_3/\text{LN}/\text{Fe(III)}$ u $\text{O}_3/\text{LN}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) seguido de un tratamiento biológico convencional, se obtuvieron buenos resultados con el pretratamiento de ozonación simple. Efectivamente, el ozono sólo da lugar a reducciones del 60% en COT y el 61% en DQO, lo que permite que el tratamiento biológico posterior pueda acometerse con tiempos de residencia más cortos. Por otra parte, cabe destacar que aplicando el tratamiento biológico como segunda etapa, no se observó inhibición del movimiento de *Daphnia Magna*, independientemente del pretratamiento químico aplicado.

Por lo tanto, el proceso combinado recomendado podría ser la aplicación de un tratamiento biológico seguido de un proceso de ozonación fotocatalítica utilizando Fe_3O_4 como fotocatalizador o bien, un pretratamiento de ozonación simple y un posterior tratamiento biológico convencional. La decisión dependería de la caracterización de las aguas residuales iniciales con compuestos farmacéuticos según la Directiva de Consejo 91/271/CEE (1991).

6.4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este trabajo pueden derivarse las siguientes conclusiones:

- La aplicación de cualquiera de los procesos de ozono aplicados elimina productos farmacéuticos en una hora de reacción.
- La eliminación de CAF, HCT y MET del agua es debido a dos tipos de reacciones: la acción directa del ozono y la acción de los radicales hidroxilo.
- Los procesos fotocatalíticos sólo conducen a un aumento leve en la biodegradabilidad del agua residual tratada, en tanto que la ozonación sola provoca un incremento del 115% de este parámetro.
- La oxidación biológica aerobia de aguas residuales urbanas dopadas con los nueve compuestos farmacéuticos considerados en este trabajo, da lugar en tres horas de reacción a una reducción del COT de alrededor del 54% cuando no son sometidas a un pretratamiento químico. Cuando se aplica un pretratamiento de ozonación, la reducción del COT fue del 58%.
- La eliminación de COT se detiene después de una hora de reacción en el proceso de lodos activados cuando se trataron previamente mediante procesos de ozonación fotocatalíticos, debido a la generación de productos intermedios tóxicos o/e inhibidores de la acción de los microorganismos.
- Después de la comparación de la influencia de la aplicación de procesos de oxidación química antes y después de un proceso de tratamiento biológico convencional, se puede afirmar que el método combinado adecuado podría ser la aplicación de un tratamiento biológico seguido de un proceso de ozonación fotocatalítica utilizando Fe_3O_4 como fotocatalizador o bien un pretratamiento con ozono simplemente y un posterior tratamiento biológico convencional.

7. TRATAMIENTOS Terciarios con Luz Solar PARA LA ELIMINACIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS EN LOS EFLUENTES DE AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS



Artículo 4. Solar tertiary treatments for pharmaceuticals remediation in domestic wastewater effluents

O. Gimeno, J. F. García-Araya, F. J. Beltrán, F. J. Rivas, A. Espejo.

Enviado a Chemical Engineering Journal. Octubre 2015

En este capítulo, se han comprobado tres tecnologías de oxidación diferentes para la degradación de algunos compuestos farmacéuticos no eliminados en una etapa previa de oxidación biológica. Los sistemas investigados fueron la fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2 , el proceso solar foto-Fenton (utilizando Fe (III) y magnetita como fuentes de hierro) y ozonación simple.

Se llevaron a cabo experimentos de biodegradación aeróbica-POAs de un efluente primario de EDAR conteniendo una mezcla de nueve compuestos farmacéuticos a modo de CEs. Los CEs adicionados fueron: acetaminofeno (AAF, analgésico y antipirético); antipirina (ANT, analgésico y antipirético); cafeína (CAF, estimulante); ketorolaco (KET, anti-inflamatorio no esteroideo); metoprolol (MET, receptor β -bloqueante); sulfametoxazol (SFX, antibiótico); carbamazepina (CRB, anticonvulsionante); hidroclorotiazida (HCT, tiazida diurética) y diclofenaco (DCF, anti-inflamatorio no esteroideo). Para comprobar la extensión de la reacción, se determinó la concentración de los compuestos farmacéuticos, el aumento del nivel de mineralización (medido como el carbono orgánico total, COT) y la disminución de la demanda química de oxígeno, DQO. También se midió la concentración de algunos intermedios de reacción y la toxicidad. Finalmente, se realizó una estimación aproximada de los costes de operación debidos a cada POA estudiado.

7.1. OXIDACIÓN BIOLÓGICA AEROBIA. SISTEMA DE LODOS ACTIVOS

Los experimentos biológicos aerobios se llevaron a cabo con el efluente de aguas residuales domésticas después de la unidad de sedimentación primaria, dopados con $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante emergente (CE). Para determinar la biodegradabilidad de los CEs previamente a la oxidación química, se realizaron una serie de experimentos de biodegradación aeróbica variando la cantidad inicial de biomasa (medido como sólidos volátiles en suspensión en el licor mezclado, MLVSS) y tiempo de retención hidráulica (TRH). También se realizó un experimento de control sin contaminantes emergentes para evaluar su efecto sobre el lodo activado.

7.1.1. Influencia de la concentración inicial de biomasa

Inicialmente se realizó una serie de experimentos en discontinuo con concentraciones de biomasa comprendidas entre 1000 mg L⁻¹ y 2000 mg L⁻¹ medida como MLVSS (ver *Tabla 7.1*) y con duraciones de 7 horas. De esta forma se simulaba el proceso de oxidación biológica aerobia que tiene lugar en la planta de tratamiento de aguas residuales de Badajoz, cuyo TRH es de 7 horas.

Tabla 7.1. Condiciones iniciales y conversión (entre paréntesis) de algunos parámetros en los experimentos de biodegradación de aguas residuales domésticas en presencia de compuestos farmacéuticos.

Duración (h)	MLVSS ₀ (mg L ⁻¹)	COD ₀ (mg L ⁻¹)	pH ₀	COT ₀ (mg L ⁻¹)	IVL ₀ , mL·gSSV ⁻¹	IVL _f , mL·gSSV ⁻¹	μ _{max} h ⁻¹
7	1970	195 (43,57%)	7,99	43 (40,95%)	40,61	29,85	0,0057
7	1510	229 (50,71%)	7,99	45 (47,28%)	33,11	29,59	0,0064
7	930	196 (55,47%)	8,01	75 (45,54%)	64,52	155,17	0,0068
7*	1140	229 (81,88%)	7,99	80 (69,22%)	188,59	150,00	0,0429
12	1000	273 (63,55%)	7,84	73 (46,62%)	23,50	37,60	0,0074
24	990	296 (66,32%)	7,92	78 (53,00%)	31,60	45,10	0,0063

*Experimento de Control

La *Figura 7.1* muestra la evolución de la concentración remanente normalizada de DQO frente al tiempo correspondiente a experimentos realizados con diferentes concentraciones iniciales de biomasa, junto con el experimento de control.

Como puede apreciarse en la *Figura 7.1*, la actividad de los fangos utilizados es prácticamente la misma para los tres experimentos y es menor que la de la reacción de control. Por ejemplo, después de 7 horas de oxidación biológica se logró sólo el 50% de eliminación de DQO (valor medio) para experimentos llevados a cabo en presencia de microcontaminantes, en comparación con el 82% de eliminación de DQO en el experimento de control. Por lo tanto, es significativo el impacto de la presencia de CE's en la eliminación de DQO. Este hecho puede ser una evidencia de algún tipo de perturbación sobre los microorganismos presentes en el lodo activado. En este sentido, Collado y col., (2013)

encontraron que la naturaleza bacteriostática de sulfametoxazol, SMX, puede causar un cambio de la composición microbiana. SMX (en una concentración de $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) alteraba la distribución de bacterias dentro de la comunidad y disminuía significativamente la diversidad microbiana durante el período de exposición (Collado y col., 2013).

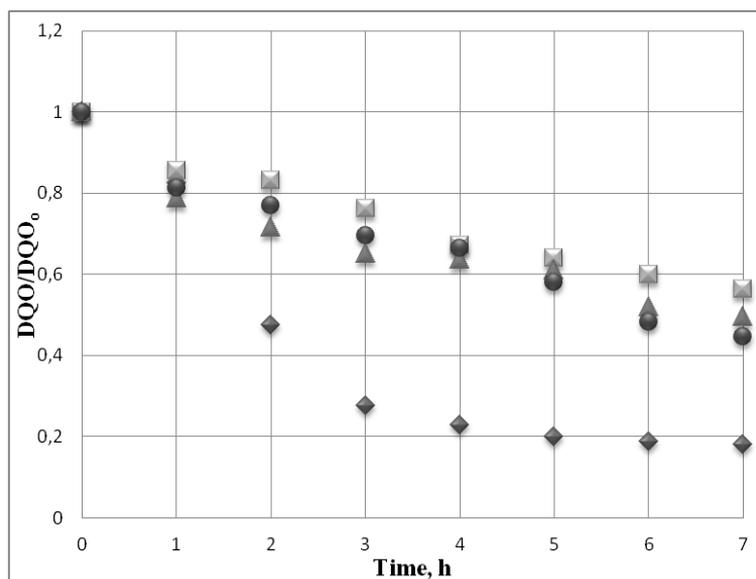


Figura 7.1. Degradación biológica aerobia de aguas residuales domésticas.

Evolución con el tiempo de la demanda química de oxígeno remanente normalizada. Influencia de la concentración inicial de biomasa.

Condiciones: $T = 293\text{K}$, $\text{pH} = 8$; Oxígeno disuelto ($C_{\text{O}_2, \text{dis}}$) = 3 mg L^{-1} , $\text{DQO}_0 = 212 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ (valor medio). MLVSS_0 (mg L^{-1}): ◆ 1140 (experimento de control), ■ 1970, ▲ 1510, ● 930.

La evolución de otros parámetros como carbono total (CT) y carbono orgánico total (COT) siguió una tendencia similar. Los valores iniciales y finales de algunos parámetros medidos también se presentan en la *Tabla 7.1*.

Las Figuras 7.2A y 7.2B muestran las concentraciones remanentes normalizadas de CEs frente al tiempo correspondientes al experimento realizado con una concentración inicial de microorganismos de 1510 mg L^{-1} .

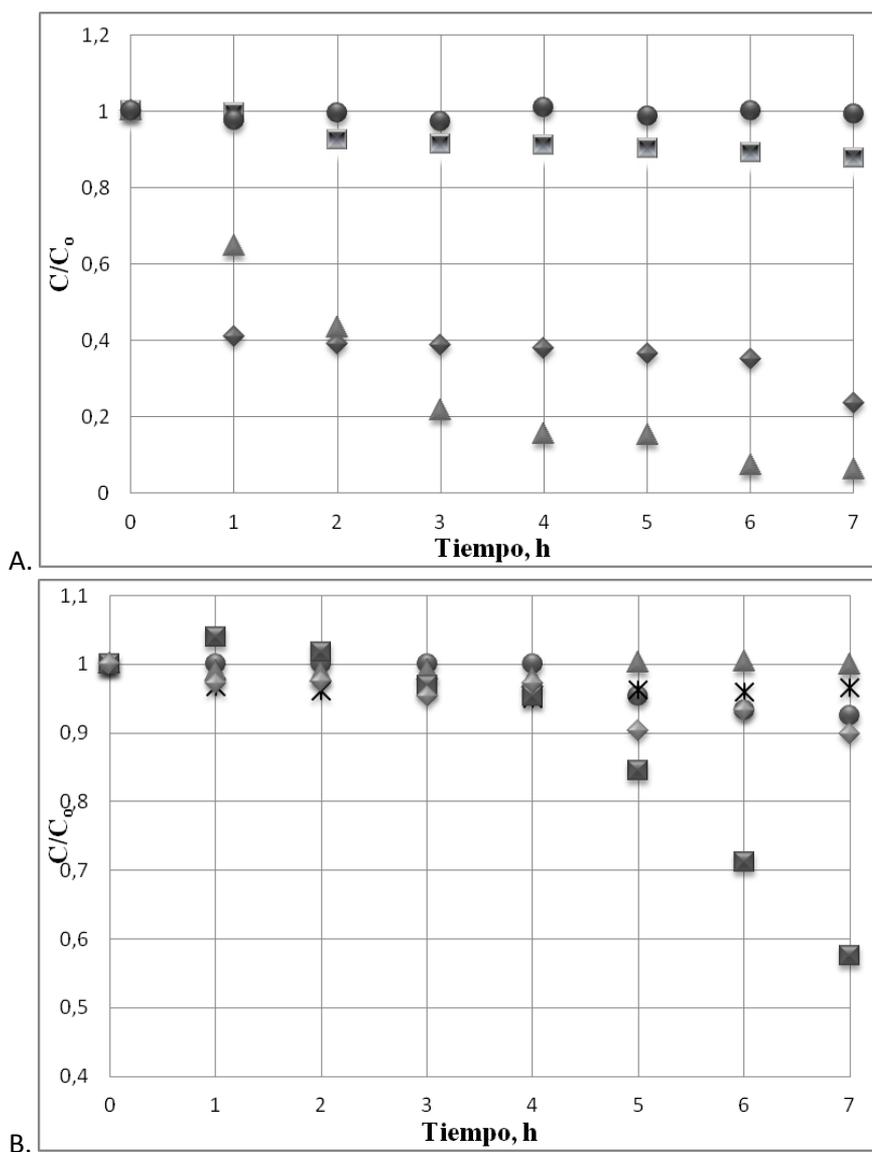


Figura 7.2. Degradación biológica aerobia de aguas residuales domésticas. Evolución con el tiempo de la concentración normalizada de contaminante. Condiciones: $T = 293 \text{ K}$, $\text{pH} = 8$, $C_{\text{O}_2, \text{dis}} = 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MLVSS}_0 = 1510 \text{ mg L}^{-1}$.

Símbolos: En A: ◆ AAF, ■ ANT, ▲ CAF, ● KET.

En B: ■ MET, ◆ SMX, ● CRB, ▲ HCT, ✱ DCF.

Como puede verse en estas figuras, a excepción de CAF, AAF y MET, el resto de compuestos farmacéuticos apenas fueron eliminados de las aguas residuales después de la oxidación biológica aerobia. En las primeras dos horas de reacción, las concentraciones de AAF y CAF disminuyeron un 61% y 57% respectivamente (ver *Figura 7.2-A*), mientras que las concentraciones del resto de CE's estudiados no cambiaron sustancialmente.

Otros autores también han encontrado elevadas eficiencias en la eliminación de AAF y CAF en los procesos de biodegradación aerobia (Buerge y col., 2003; Vieno y col., 2005; Yang y col., 2011b). La eliminación de CE's mediante procesos de lodos activados se atribuye principalmente a dos mecanismos: adsorción en los flóculos biológicos y biodegradación. La eliminación de la AAF y la CAF bajo estas condiciones sería fundamentalmente debida a procesos de transformación biótica (Joss y col., 2006; Gómez y col., 2007; Behera y col., 2011; Yan y col., 2014). En el caso del beta-bloqueador MET, la literatura recoge que no es eliminado eficientemente por tratamientos convencionales de aguas residuales (Huggett y col., 2003; Paxeus, 2004; Bueno y col., 2012; Gracia-Lor, 2012). En esta investigación, se logró una conversión de MET de 42% en 7 horas de degradación biológica después de un período de inducción inicial de 4 horas (ver *Figura 7.2-B*). Resultados similares se encontraron en otros experimentos realizados con diferente concentración inicial de microorganismos (1970 y 930 mg MLVSS L⁻¹) (resultados no mostrados).

7.1.2. Influencia del tiempo de retención hidráulico, TRH

Por último, se llevaron a cabo una serie de experimentos con tiempos de retención hidráulica desde 7 a 24 horas y aproximadamente 1000 mg L⁻¹ de concentración inicial de biomasa. Como era de esperar, el aumento del TRH en la oxidación biológica condujo a una mayor conversión de DQO y COT (ver *Tabla 7.1*). Sin embargo, en ambos casos, las eliminaciones fueron inferiores a las obtenidas en el experimento control (período de 7 horas).

Con respecto a la degradación de CEs, AAF y CAF, éstos compuestos se eliminaron totalmente de las aguas residuales después de 12 y 24 horas, respectivamente (los resultados no se muestran). En el caso de MET, se experimentó una mejora de su degradación biológica al aumentar el período de reacción de 7 a 12 y 24 horas, logrando eliminaciones del 83% y 88%, respectivamente. El resto de CEs estudiados mantuvieron su naturaleza recalcitrante a la biodegradación convencional, no siendo eliminados después de 24 h de tratamiento biológico de las aguas residuales.

7.1.3. Modelo Cinético de la Biodegradación

La desaparición del sustrato en un proceso de oxidación biológica aerobia es debido a dos circunstancias posibles. Por un lado, la materia orgánica puede ser la fuente de carbono de la biomasa para producir nuevas células; por otro lado, el sustrato puede proporcionar la energía necesaria para preservar la actividad de la célula. Así, se propuso la siguiente ecuación para describir la cinética de eliminación de sustrato (Casablanca y Santin, 1998):

$$-r_s = -\frac{dDQO}{dt} = \frac{1}{Y_{MLVSS/DQO}} \mu MLVSS + m MLVSS \quad (7.1)$$

donde r_s es la velocidad de eliminación del sustrato (en este caso DQO), t es el tiempo, $MLVSS$ es la concentración de biomasa expresada como la cantidad de sólidos en suspensión volátiles, m el coeficiente de mantenimiento de energía, μ es el crecimiento específico de biomasa definido en la ecuación (7.2) e $Y_{MLVSS/DQO}$ es el coeficiente de rendimiento heterótrofo, descrito en la ecuación (7.3), que relaciona el consumo de sustrato (DQO) y el aumento de biomasa durante la fase de crecimiento exponencial.

$$\mu = \mu_{max} \frac{DQO}{K_S + DQO} \quad (7.2)$$

$$Y_{MLVSS/DQO} = \frac{MLVSS - MLVSS_0}{DQO_0 - DQO} \quad (7.3)$$

En la ecuación de Monod (7.2) μ_{max} denota la velocidad específica de crecimiento máxima y K_s es la constante de saturación. Suponiendo que el término $MLVSS$ es insignificante (en la fase de crecimiento exponencial de los experimentos biológicos discontinuos, casi todo el sustrato consumido se transforma en nueva biomasa), que el coeficiente de rendimiento heterótrofo permanece constante durante el crecimiento exponencial y que el valor de K_s es muy pequeño (Bailey y Ollis, 1977), la integración de la ecuación (7.1) da:

$$\ln \left[\frac{\Psi - Y_{MLVSS/DQO} \cdot DQO}{MLVSS_0} \right] = \mu_{max} \cdot t \quad (7.4)$$

en la que el parámetro Ψ se define como:

$$\Psi = MLVSS_0 + Y_{MLVSS/DQO} \cdot DQO_0 \quad (7.5)$$

De la ecuación (7.4) se infiere que una representación del término logarítmico de la izquierda con el tiempo, debería conducir a una línea recta de pendiente $\mu_{m\acute{a}x}$. La Tabla 7.1 muestra los resultados de la regresión lineal aplicada en los experimentos presentados en la sección anterior. Se obtuvieron valores de $\mu_{m\acute{a}x}$ razonablemente consistentes en experimentos realizados bajo condiciones similares de temperatura y pH. Sin embargo, estos valores fueron menores a los obtenidos en el experimento de control.

Como se indicó anteriormente, la presencia de SMX puede causar cierta inhibición de crecimiento bacteriano. Este hecho fue corroborado por el análisis de los $MLVSS$ (después de un período de 7 horas). Así, se determinó un aumento en la concentración de microorganismos de 40, 71 y 30 mg $MLVSS L^{-1}$ en los experimentos realizados con una concentración inicial de 1970, 1510 y 930 mg $MLVSS L^{-1}$, respectivamente. En el experimento de control el crecimiento bacteriano después de 7 horas fue de 500 mg $MLVSS L^{-1}$.

7.2. PROCESOS SOLARES DE OXIDACIÓN AVANZADA TRAS EL TRATAMIENTO BIOLÓGICO

Como ya se ha indicado, la oxidación biológica convencional no es capaz de degradar completamente algunos contaminantes emergentes. Por ello, se han estudiado como tratamientos terciarios diferentes procesos de oxidación avanzada (POAs) para su eliminación de aguas residuales domésticas. Así, en otra serie de experimentos, agua residual pretratada biológicamente (TRH = 7 h) fue posteriormente expuesta a diferentes POAs: fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2 , foto-Fenton solar (con Fe (III) y magnetita) y ozonación. Los experimentos se llevaron a cabo al pH normal del efluente secundario de aguas residuales municipales (pH = 7). Sin embargo, puesto que a este pH precipita el hidróxido de hierro que se forma (Rodríguez y col., 2009), las reacciones de foto-Fenton solar con $2,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} o $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe_3O_4 se llevaron a cabo a pH 3.

7.2.1. Fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2

En primer lugar se estudió la eliminación mediante fotocatalisis solar con dióxido de titanio de los siete productos farmacéuticos remanentes en el efluente secundario biológico de la EDAR. Para ello, se utilizó una concentración de dióxido de titanio de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La adsorción de CEs en la superficie de las partículas de TiO_2 fue insignificante (resultados no mostrados).

Es sabido que la fotocatalisis es una posible técnica para eliminar y para mineralizar contaminantes orgánicos del agua. Los radicales hidroxilo son principalmente las especies oxidantes que permiten la mineralización de la materia orgánica. En este sentido, la *Figura 7.3* muestra la evolución de la concentración remanente normalizada de COT con el tiempo correspondiente a los experimentos de oxidación solar fotocatalítica ($\text{LS}/\text{TiO}_2/\text{O}_2$) y ozonación solar fotocatalítica ($\text{LS}/\text{TiO}_2/\text{O}_3$).

Por otra parte, la Tabla 7.2 muestra el porcentaje de eliminación de CEs (suma de las concentraciones) y otros parámetros medidos como DQO

y la absorbancia a 254 nm. La absorbancia a 254 nm (Abs_{254}) se muestra como un indicador cualitativo de compuestos aromáticos e insaturados presentes en las aguas residuales (Sevimli, 2005).

Con el sistema $LS/TiO_2/O_2$ (cantidad total de energía acumulada en el sistema, $Q_{UV} = 38,23 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$), el porcentaje de degradación de microcontaminantes es menor comparado con el de la ozonación solar fotocatalítica, con apenas eliminación de algunos contaminantes, como metoprolol (3,81%) y antipirina (6,52%) (ver *Tabla 7.3*). En la *Tabla 7.2* se aprecia que, bajo las condiciones experimentales aplicadas en este trabajo, la ozonación solar fotocatalítica permite una mayor tasa de degradación

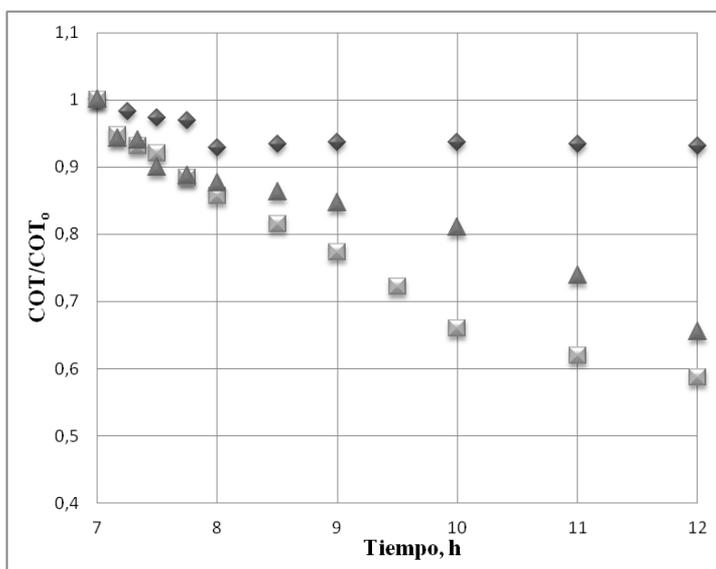


Figura 7.3. Eliminación de CEs mediante POAs. Evolución con el tiempo del COT (normalizado). Condiciones: $T = 293\text{K}$, $\text{pH} = 7$, $C_{O_3,e} = 13 \text{ mg L}^{-1}$, $Q_g = 35 \text{ L h}^{-1}$, $C_{TiO_2} = 250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Símbolos: ◆ $LS/O_2/TiO_2$, ■ $LS/O_3/TiO_2$, ▲ O_3 .

que la oxidación fotocatalítica simple en presencia de oxígeno. Así, a pesar de que no fueron eliminados completamente de las aguas residuales, la degradación de CEs (suma de concentraciones de los mismos) mediante ozonación solar fotocatalítica ($Q_{UV} = 30 \text{ kJ}\cdot\text{L}^{-1}$) fue superior al 80%.

Tabla 7.2. Condiciones iniciales y conversión (entre paréntesis) de algunos parámetros en los experimentos correspondientes a POAs de aguas residuales tratadas biológicamente en presencia de compuestos farmacéuticos.

Sistema	pH	Σ CEs (mg L ⁻¹)	TOC (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	Abs ₂₅₄
LS/TiO ₂ /O ₂	7	1,30 (33,82%)	26,00 (6,81%)	52,00 (8,87%)	0,301 (86,05%)
LS/TiO ₂ /O ₃	7	1,29 (80,46%)	26,00 (41,26%)	55,73 (59,22%)	0,302 (83,18%)
LS/Fe ₃ O ₄ /O ₂	3	1,30 (51,4%)	26,00 (7,12%)	52,00 (11,9%)	0,211 (8,10%)
LS/Fe ₃ O ₄ /O ₃	3	1,29 (74,4%)	26,00 (19,05%)	52,00 (29,54%)	0,206 (20,64%)
LS/Fe(III)/O ₂	3	1,29 (59,5%)	26,00 (8,00%)	53,45 (26,51%)	0,239 (19,67%)
LS/Fe(III)/O ₃	3	1,29 (100%)	26,00 (26,23%)	52,00 (38,03%)	0,251 (79,28%)
O ₃	7	1,29 (100%)	26,00 (34,52%)	52,00 (57,5%)	0,231 (72,3%)

Tabla 7.3. Concentraciones iniciales y conversión (entre paréntesis) de microcontaminantes después de 300 minutos de aplicación de procesos de oxidación avanzada (ozonación no incluida).

Sistema	ANT (μ g L ⁻¹)	CRB (μ g L ⁻¹)	DCF (μ g L ⁻¹)	HCT (μ g L ⁻¹)	KET (μ g L ⁻¹)	MET (μ g L ⁻¹)	SMX (μ g L ⁻¹)
LS/TiO ₂ /O ₂	193 (6,52%)	198 (26,6%)	194 (49,0%)	200 (61,1%)	200 (53,1%)	114 (3,8%)	190 (21,4%)
LS/TiO ₂ /O ₃	191 (80,1%)	198 (77,2%)	194 (86,0%)	200 (79,9%)	200 (85,8%)	114 (62,3%)	180 (84,5%)
LS/Fe ₃ O ₄ /O ₂	191 (17,6%)	200 (29,7%)	186 (48,9%)	200 (86,3%)	200 (98,2%)	114 (24,9%)	192 (38,9%)
LS/Fe ₃ O ₄ /O ₃	191 (87,5%)	198 (82,0%)	194 (54,6%)	200 (96,0%)	200 (99,7%)	115 (65,5%)	180 (80,7%)
LS/Fe(III)/O ₂	191 (36,9%)	198 (41,0%)	194 (40,5%)	200 (86,4%)	200 (91,3%)	114 (62,9%)	180 (55,2%)
LS/Fe(III)/O ₃ (180 min irrad.)	195 (100%)	198 (100%)	194 (100%)	200 (100%)	200 (100%)	114 (100%)	180 (100%)

En el proceso de ozonación solar fotocatalítica, el ozono puede mejorar la velocidad de eliminación evitando la recombinación de los pares electrones-huecos fotogenerados. Además, se pueden generar radicales hidroxilo adicionales por la reacción entre ozono y electrones en la banda de conducción del semiconductor. Cuando se utiliza el oxígeno como aceptor de electrones, se forma el ión-radical superóxido, menos reactivo. Como puede deducirse, la presencia de ozono da lugar a dos rutas de generación de radicales hidroxilo. Estequiométricamente, el ozono consume un electrón, mientras que el oxígeno reacciona con tres electrones (Agustina y col., 2005). El ozono es mejor aceptor de electrones que el oxígeno. Por consiguiente, el sistema de LS/TiO₂/O₃ mostró una mayor velocidad de eliminación de COT (ver *Figura 7.3*).

7.2.2. Foto-Fenton Solar

El sistema foto-Fenton solar, con Fe(III) (catálisis homogénea) y partículas de magnetita (catálisis heterogénea), también fue probado como un tratamiento terciario de aguas residuales tratadas biológicamente y que contienen los siete contaminantes emergentes considerados. En este trabajo, se ha utilizado Fe₃O₄ como fuente de hierro en disolución. En un trabajo anterior, Rodríguez y col. (2009) indicaron que la presencia de ácido oxálico y pH inferior a 3 favorece la lixiviación del hierro de los óxidos de hierro (especialmente de magnetita).

La degradación de CEs remanentes con foto-Fenton solar a pH 3 se realizó sin adición de peróxido de hidrógeno al medio de reacción. La ozonación de compuestos farmacéuticos con enlaces carbono-carbono insaturados o anillos aromáticos en sus moléculas, conduce a la generación *in situ* de peróxido de hidrógeno como resultado de la reacción de cicloadición de ozono a los dobles enlaces carbono-carbono (mecanismo de Criegee, (Hoigné y Bader, 1983b) y la reacción de sustitución electrofílica aromática en el anillo, seguida de la apertura de éste, procesos que generalmente se denominan reacciones directas del ozono. Este hecho se ha demostrado en estudios anteriores (Aguinaco y col., 2014, Nakamuro y col., 1990).

Por otra parte, la materia orgánica disuelta (principalmente de las sustancias húmicas, SH) absorbe la energía solar sobre todo entre 300 y 500 nm. La absorción de radiación en esta región del espectro puede generar estados excitados triplete, que inician una serie de procesos fotoquímicos que dan lugar a radicales peróxido e hidroxilo, así como a electrones hidratados, peróxido de hidrógeno, oxígeno singlete y radicales superóxido (Espejo y col., 2015). Teniendo en cuenta que el ión-radical superóxido está en equilibrio con el radical hidroperóxido:



a pH < 4.8, la especie que prevalece en agua es el radical hidroperóxido y su reacción de recombinación genera peróxido de hidrógeno con una constante de velocidad de $8,3 \times 10^5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Jeong y Yoon, 2004). Una vez que se forma el peróxido de hidrógeno, se desarrolla el proceso de Fenton debido a la presencia de hierro en solución.

En este trabajo, se determinó experimentalmente la concentración de peróxido de hidrógeno generada en los cuatro sistemas aplicados, alcanzando un valor máximo de $1,9 \times 10^{-5} \text{M}$ (después de 240 minutos de reacción), $4,6 \times 10^{-5} \text{M}$ (después de 90 minutos de reacción), $9,5 \times 10^{-6} \text{M}$ (después de 300 min) y $9,1 \times 10^{-5} \text{M}$ para los sistemas LS/O₃/Fe (III), LS/O₂/Fe (III), LS/O₂/Fe₃O₄ y LS/O₃/Fe₃O₄, respectivamente.

La eficiencia de los POAs investigados se muestra en la *Figura 7.4*, donde se representa la concentración adimensional remanente de la suma de la de los siete microcontaminantes estudiados frente al tiempo para un período de cinco horas después del tratamiento biológico.

De esta figura se infiere que después de 180 min de irradiación ($Q_{UV} = 21,24 \text{kJ L}^{-1}$), la aplicación del sistema LS/O₃/Fe (III) da lugar al 100% de eliminación de los compuestos emergentes (*ver Tabla 7.3*). El tiempo de irradiación necesario para que los sistemas foto-Fenton solar LS/O₂/Fe₃O₄, LS/O₃/Fe₃O₄, LS/O₂/Fe(III) y LS/O₃/Fe(III) degraden más del 50% de los compuestos emergentes fue de 300, 120, 180 y 60 min respectivamente, y la energía acumulada 47,9; 13,4; 13,5 y 6,6 kJ L^{-1} , respectivamente. Por otra parte, como puede verse en la *Tabla 7.2*, la mineralización fue inferior al

30% en todos los casos. Para los sistemas en ausencia de ozono, el grado de mineralización fue aún menor (< 10% en procesos libres de ozono).

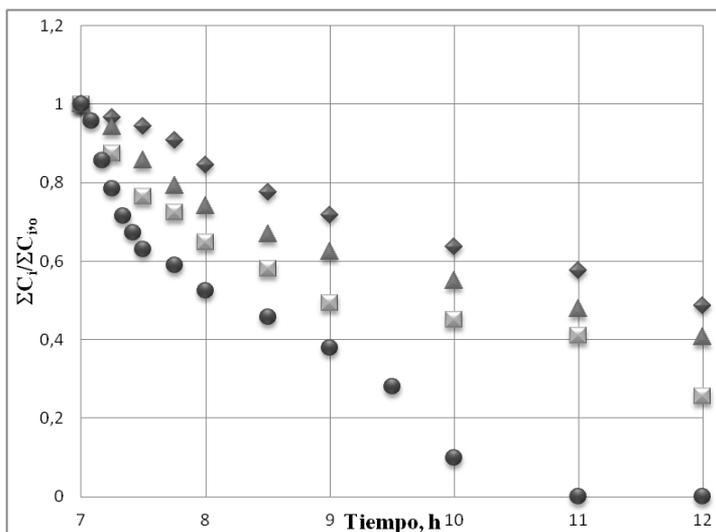


Figura 7.4. Eliminación de CE mediante POAs. Evolución de la suma de concentraciones remanentes normalizadas de los siete CE estudiados. Condiciones: $T = 293\text{K}$, $\text{pH} = 7$, $C_{\text{O}_3,\text{e}} = 13 \text{ mg L}^{-1}$, $Q_g = 35 \text{ L h}^{-1}$, $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe(III)}} = 2,8 \text{ mg L}^{-1}$. Símbolos: ◆ LS/O₂/Fe₃O₄, ■ LS/O₃/Fe₃O₄, ▲ LS/O₂/Fe (III), ● LS/O₃/Fe (III).

7.2.3. Ozonación

Por último, los efluentes secundarios municipales fueron tratados mediante ozonación convencional sin modificación del pH ni eliminación de los iones carbonato. Después de 45 min de tratamiento con una concentración de ozono de 13 mg L^{-1} , todos los contaminantes fueron eliminados de las aguas residuales municipales. Diferentes autores han encontrado resultados similares (Prieto-Rodríguez y col., 2013; Rosal y col., 2010).

Es sabido que el ozono molecular degrada contaminantes por reacciones directas e indirectas a través de radicales libres provenientes de la descomposición del propio ozono. Así, los CE estudiados podrían

degradarse por una combinación de estos procesos, dependiendo de la composición del agua, el pH y la dosis de ozono. El tiempo requerido para que el ozono degrade totalmente ANT, CRB, DCF, HCT, KET, MET y SMX fue de 20, 10, 30, 15, 5 y 45 min, respectivamente.

Además, la evolución con el tiempo del COT normalizado se muestra en la *Figura 7.3*. Comparando los resultados de la ozonación con los obtenidos en los procesos de fotocátalisis solar con TiO_2 , pueden inferirse las siguientes consideraciones: en el proceso fotocatalítico en ausencia de ozono ($\text{LS/TiO}_2/\text{O}_2$), la presencia de polvo de titanio implica un efecto negativo en los perfiles de degradación del COT comparado con los resultados de la ozonación simple. En cambio, el burbujeo de ozono en el medio de reacción mejora significativamente la velocidad de eliminación de COT, especialmente cuando se combina con la radiación solar y dióxido de titanio (*Figura 7.3*).

El COT que permanece en el efluente de aguas residuales probablemente está formado por intermedios de reacción de los CE y cuya mineralización completa no se logró. Así, algunos de los principales intermedios detectados en los tratamientos con O_3 , $\text{LS/TiO}_2/\text{O}_2$ y $\text{LS/TiO}_2/\text{O}_3$, formados a lo largo del período de reacción y que se acumularon en el efluente fueron los ácidos propiónico, fórmico, dicloroacético, succínico y oxálico. Sin embargo, los análisis de toxicidad realizados mostraron inhibición alguna en las pruebas de inmovilización de *Daphnia Magna*.

Por otra parte, se obtuvieron disminuciones significativas de DQO con los sistemas O_3 y $\text{LS/TiO}_2/\text{O}_3$ (ver *Tabla 7.2*): 59,3% con $\text{LS/TiO}_2/\text{O}_3$ y 57,5% con O_3 (con el resto de sistemas las conversiones fueron inferiores al 39%) (véase *Tabla 7.2*).

7.3. BREVES CONSIDERACIONES ECONÓMICAS

La evaluación de la mejor tecnología a aplicar es una cuestión de estudio de la economía del proceso y de la posibilidad de llevarla a cabo a nivel más allá del laboratorio. En este sentido, se han comparado los costes

de los sistemas aplicados foto-Fenton solar, ozonación y fotocátalisis solar heterogénea.

En este estudio, los costes asociados a la operación normal de las tecnologías de oxidación se han estimado aproximadamente teniendo en cuenta la energía eléctrica necesaria para generar los oxidantes, consumibles necesarios y la cantidad del parámetro objetivo a eliminar (en este caso, COT). Debe tenerse en cuenta que la intención de este estudio económico sencillo es la comparación directa entre las tres tecnologías y no un profundo análisis de los costes asociados a la aplicación efectiva de los procesos (es decir, sin costes de inversión y otros factores a considerar).

Se estimaron los parámetros económicos objetivos para el tratamiento de 1 L de agua residual y los costes de operación siguientes basados en las sustancias activas utilizadas (precios de grado industrial): H_2SO_4 0,10 € L^{-1} , TiO_2 0,05 € g^{-1} , O_2 5,55 € m^{-3} y Fe(III) 0,74 € kg^{-1} . Según los datos facilitados por el fabricante del sistema de ozonación, la dependencia entre la producción de ozono y el consumo de corriente eléctrica es:

$$\text{O}_3 (\% \text{ del máximo caudal másico en } \text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 186 \times \text{consumo de corriente (A)}$$

El caudal másico máximo del sistema de ozonación a partir de aire comprimido es 15 g h^{-1} .

Por lo tanto, de las condiciones experimentales aplicadas en este estudio, el ozono alimentado al reactor es:

$$13 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} \times 35 \text{ L h}^{-1} = 0.455 \text{ g h}^{-1},$$

que es un 3,03% de la cantidad máxima que se produce. Como consecuencia, la electricidad utilizada es $3,03/186 = 16,31$ mA. El uso de electricidad por lo tanto es:

$$E_{\text{O}_3} (\text{kWh}) = 220 \text{ V} \times 16,31 \times 10^{-3} \times t (\text{h}) \times 10^{-3}$$

Las tecnologías basadas en radiación (foto-Fenton y ozonación fotocatalítica) utilizan energía solar a coste cero.

Con los datos anteriores y considerando el coste asociado a la electricidad de 0,07 € $\cdot (\text{kWh})^{-1}$, se puede realizar un análisis comparativo de

los costes que conlleva la aplicación de los diferentes POAs para tratar 1 L de agua residual efluente de la EDAR con el fin de eliminar el 30% de COT. La *Tabla 7.4* muestra la comparación mencionada.

Tabla 7.4. Coste (€·L⁻¹ agua residual) de los tratamientos terciarios de ozonación y POAs con radiación solar para eliminar un 30% de COT.

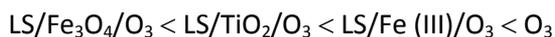
Sistema	t, min (para eliminar 30% de COT)	Electricidad	Reactivo	Total
LS/TiO ₂ /O ₃	150	0,037	0,498	0,535
LS/Fe(III)/O ₃	300	0,075	1,071	1,146
O ₃	240	0,060	0,777	0,837

Como se deduce de la *Tabla 7.4*, para la combinación de ozono, TiO₂ y luz solar resultan los costes de explotación más bajos. El precio del ácido eleva significativamente los costes totales del sistema foto-Fenton solar (pH 3). Sólo teniendo en cuenta los requisitos eléctricos del generador de ozono, la ozonación fotocatalítica es el sistema oxidante más barato (150 min para 30% de eliminación de COT). El cambio es, sin duda, debido a la mayor eficiencia en la eliminación de COT debido a la presencia de TiO₂.

7.4. CONCLUSIONES

De este estudio, pueden deducirse las siguientes conclusiones:

- Los experimentos biológicos aerobios permiten una completa reducción del AAF y CAF contenido en efluentes de aguas residuales domésticas.
- La eficacia de los diferentes procesos aplicados basados en el ozono muestra la siguiente tendencia en cuanto a la eliminación de productos farmacéuticos:



- La fotocatalisis solar con TiO_2 favorece significativamente la eliminación de DQO y COT de los efluentes de aguas residuales domésticas.
- Una primera aproximación a la economía de la ozonación y los POAs solar muestra el proceso de LS/ TiO_2 /O₃ como el económicamente más atractivo en términos de eliminación de COT. Sin embargo, es previsible que pueda alcanzarse un ahorro superior optimizando las condiciones.

8. BIBLIOGRAFÍA



- Abrahamson, H.B.; Rezvani, A.B.; Brushmiller, J.G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *226*, 117–127.
- Aguinaco, A.; Beltrán, F.J.; García–Araya, J.F.; Oropesa, A. Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. *Chem. Eng. J.* **2012**, *189–190*, 275–282.
- Aguinaco, A.; Beltrán, F.J.; Sagasti, J.J.P.; O. Gimeno. In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation: a comparative study of its application on Fenton like systems, *Chem. Eng. J* **2014**, *235*, 46–51.
- Agustina, T.; Ang, H.; Vareek, V. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *J. Photochem. Photobiol. C 6* **2005**, 264–273.
- Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M. A. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review. *Water Air Soil Poll.* **2011**, *215*, 3–29.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **1999**, *53*, 51–59.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Radovnikovic, A. Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. *J. Hazard. Mater. B* **2003**, *103*, 233–246.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, V.; Vogna, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV systems. *Water Res.* **2003b**, *37*, 993–1004.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition, American Public Health Association, Washington D.C., **1992**.
- Arslan–Alaton I. A review of the effects of dye–assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater, *Color. Technol.* **2003**, *119*, 345–353.
- Avery, H.E. *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. Ed. Reverte, Barcelona, **1982**.
- Bader, H.; Hoigné, J. Determination of ozone in water by the Indigo method. *Water Res.* **1981**, *15*, 449–456.

- Bailey, J.E.; Ollis, D.F. Biochemical engineering fundamentals. McGraw Hill, New York, **1977**.
- Bates, H. G. C.; Uri, N. Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free Radicals Produced by Photo-excited Electron Transfer in Iron Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75 (11)*, 2754–2759.
- Behera, S.K.; Kim, H.W.; Oh, J.E.; Park, H.S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 4351–4360.
- Beltrán, F.J. Theoretical aspects of the kinetics of competitive ozone reactions in water. *Ozone Sci. Eng.* **1995**, *17*, 163–181.
- Beltrán, F.J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems* Lewis Publisher, Boca Ratón: Florida, **2004**.
- Beltrán, F.J.; Gimeno, O.; Rivas, F.J.; Carbajo, M. Photocatalytic ozonation of gallic acid in water. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 1787–1796.
- Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F.; Oropesa, A. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Res.* **2008**, *42*, 3799–3808.
- Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Res.* **2009**, *43*, 1359–1369.
- Benner, J.; Salhi, E.; Ternes, T.; von Gunten, U. Ozonation of reverse osmosis concentrate: kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Res.* **2008**, *42*, 3003–3012.
- Benner, J.; Ternes, T.A. Ozonation of metoprolol: Elucidation of oxidation pathways and major oxidation products. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 5472–5480.
- Bielski, B.H.J.; Cabelli, D.E.; Arudi, R.L.; Ross, A.B. Reactivity of $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, 1041–1100.
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernandez-Ibáñez, P.; Alarcon, D.; Gernjak, W.; Maldonado, M.I. Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2009**, *13*, 1437–1445.

- Broséus, R.; Vincent, S.; Aboufadi, K.; Daneshvar, A.; Sauvé, S.; Barbeau, B.; Prévost, M. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Res.* **2009**, *43*, 4707–4717.
- Bueno, M.J.M.; Gomez, M.J.; Herrera, S.; Hernando, M.D.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. *Environ. Pollut.* **2012**, *164*, 267–273.
- Buerge, I.J.; Poiger, T.; Muller, M.D.; Buser, H.R. Caffeine an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 691–700.
- Bulanin, K. M.; Lavalley, J. C.; Tsyganenko, A. A. Infrared Study of Ozone Adsorption on TiO₂ (Anatase). *J Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10294–10298.
- Byrns, G. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Water Res.* **2001**, *35*, 2523–2533.
- Casablanca, G.; Santín, L. Ingeniería Bioquímica. Síntesis S.A, Madrid, **1998**.
- Chan, Y. J.; Chong, M. F.; Law, C. L.; Hassell, D. G. A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chem. Eng. J.* **2009**, *155*(1–2), 1–18.
- Charpentier, J. C. Mass transfer rates in gas–liquid absorbers and reactors. *Advances in Chemical Engineering*. Vol. 11, Academic Press, New York, **1981**.
- Collado, N.; Buttiglierib, G.; Martib, E.; Ferrando–Climent, L.; Rodríguez–Mozaz, S.; Barceló, D.; Comasa, J.; Rodríguez–Roda, I. Effects on activated sludge bacterial community exposed to sulfamethoxazole, *Chemosphere* **2013**, *93*, 99–106.
- Cooper, W.J.; Zika, R.G.; Petasne, R.G.; Fischer, A.M. Sunlight–induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species, en *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*; Suffet, I. H.; MacCarthy, P., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, **1989**; 333–362.
- Danckwerts, P. V.; Gas liquid reactions. McGraw Hill, New York, **1970**.

- Deblonde, T.; Cossu–Leguille, C.; Hartemann, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int. J. Hyg. Envir. Heal.* **2011**, *214*, 442–448.
- Deborde, M.; Rabouan, S.D.; Duguet, J.P.; Legube, B. Kinetics of aqueous ozone–induced oxidation of some endocrine disruptors. *Environ Sci Technol.* **2005**, *39*, 6086–6092.
- Deborde, M.; Rabouan, S.; Mazelliera, P.; Duguet, J.P.; Legube, B. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water Res.* **2008**, *42*, 4299–4308
- Decoret, M.; Royer, J.; Legube, B.; Doré, M. Experimental and theoretical studies of the mechanism of the initial attack of ozone on some aromatics in aqueous medium. *Environ. Technol. Lett.* **1984**, *5*, 207–218.
- Degussa. Highly dispersed metallic oxides produced by AEROSIL process. *Technical Bulletin Pigments, Degussa, Frankfurt*, **1990**.
- Dionisi, D.; Bertin, L.; Bornoroni, L.; Capodicasa, S.; Papini, M.P.; Fava, F. Removal of organic xenobiotics in activated sludges under aerobic conditions and anaerobic digestion of the adsorbed species. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 1496–1505.
- Directiva 91/271/CEE sobre Tratamiento de las Aguas Residuales Urbanas Manual de interpretación y elaboración de informes.
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modificada la Directiva 2000/60/CE.
- Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.
- Domènech, J.L.; Jardim, W.F.; Litter, M.I. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes, en *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII–G, **2004**.

- Eaton, A.D.; Clesceri, L.S.; Rice, W.E.; Greenberg, A.E. Métodos estándar 2540 D y 2540 E en *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st Edition. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), **2005**.
- Elliot, A.J. A pulse radiolysis study of the temperature dependence of reactions involving H^\bullet , OH^\bullet and e_{aq}^- in aqueous solution. *Rad Phys Chem*. **1989**, *34*, 753–738.
- Elovitz, M. S.; von Gunten, U. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The R_{ct} Concept. *Ozone–Sci. Eng*. **1999**, *21*: 3, 239–260.
- Erdei, L.; Arecrachakul, N.; Vigneswaran, S. A combined photocatalytic slurry reactor-immersed membrane module system for advanced wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol*. **2008**, *62*, 382–388.
- Espejo, A.; Aguinaco, A.; Amat, A.M.; Beltrán, F.J. Some ozone advanced oxidation processes to improve the biological removal of selected pharmaceutical contaminants from urban wastewater. *J. Environ. Sci. Heal. A* **2014**, *49*, 410–421.
- Espejo, A.; Beltrán, F.J.; Rivas, J.; García–Araya, J.F.; Gimeno, O. Iron based catalysts for photocatalytic ozonation of some emerging pollutants of wastewater, *J. Environ. Sci. Heal. A*. **2015**, *50*, 553–562.
- European Commission. Council directive of 21 May concerning urban waste water treatment (91/271/EEC), EEC (**1991**)
- Fatta–Kassinou, D.; Vasquez, M.I.; Kümmeler, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere* **2011**, *85*, 693–709
- Faust, B.; Hoigné, J. Photolysis of Fe (III)–hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ*. **1990**, *24A (1)*, 79–89.
- Feng, W.; Nansheng, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere* **2000**, *41*, 1137–1147.

- Fernández, G. Degradación de bisfenol A en agua mediante procesos fotocatalíticos con luz negra y luz solar. Tesis doctoral, **2011**.
- Fernández, C.; González–Doncel, M.; Pro, J.; Carbonell, G.; Tarazona, J.V. 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.* **2010**, *408*, 543–551.
- Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (1), 341–357.
- García–Araya, J.F.; Beltrán, F.J.; Aguinaco, A. Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO₂ catalysed processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 798–804.
- Gimeno, O.; Carbajo, M.; Beltrán, F.J.; Rivas, F.J. Phenol and substituted phenols AOPs remediation. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *119*, 99–108.
- Glaze, W. H.; Kang, J.; Chapin, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone–Sci. Eng.* **1987**, *9*, 335–352.
- Gogate, P.R.; Pandit, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8*, 501–551.
- Gomez, M.J.; Martinez Bueno, M.J.; Lacorte, S.; Fernandez–Alba, A.R.; Agüera, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast, *Chemosphere* **2007**, *66*, 993–1002.
- Gracia–Lor, E.; Sancho, J.V.; Serrano, R.; Hernández, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. *Chemosphere* **2012**, *87*, 453–462.
- Grady, C. P. L. J.; Daigger, G. T.; Love, N.G.; Filipe, C.D.M. Biological wastewater treatment. CRC Press. **1999**
- Guerra, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. *Chemosphere* **2001**, *44* (8), 1737–1747.
- Hatchard, C.G.; Parker, C.A. A new sensitive chemical actinometer. II. Potassiumferrioxalate as a standard actinometer. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1956**, *235*, 518–536.

- Hazelton, P.D.; Cope, W.G.; Mosher, S.; Pandolfo, T.J.; Belden, J.B.; Barnhart, M.C.; Bringolf, R.B. Bringolf Fluoxetine alters adult freshwater mussel behavior and larval metamorphosis. *Sci. Total Environ.* **2013**, *445–446*, 94–10.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96.
- Hoigné, J.; Bader, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I Non-dissociating organic compounds. *Water Res.* **1983a**, *1*, 73–83.
- Hoigné, J.; Bader, H. Rate constants of the reactions of ozone with organic and inorganic compounds. II. Dissociating organic compounds. *Water Res.* **1983b**, *17* (2), 185–194.
- Huber, M.M.; Canonica, S.; Park, G.Y.; von Gunten, U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 1016–1024.
- Huggett, D.B.; Khan, I.A.; Foran, C.M.; Schlenk, D. Determination of beta-adrenergic receptor blocking pharmaceuticals in United States wastewater effluent. *Environ. Pollut.* **2003**, *121*, 199–205.
- Hyland, K.C.; Dickenson, E.R.V.; Drewes, J.E.; Higgins, C.P. Sorption of ionized and neutral emerging trace organic compounds onto activated sludge from different wastewater treatment configurations. *Water Res.* **2012**, *46*, 1958–1968.
- Jeong, J.; Yoon, J. Dual roles of CO₂⁻ radical for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system, *Water Res.* **2004**, *38*, 3531–3540.
- Johnson, P.N.; Davis, R.A. Diffusivity of ozone in water. *J Chem Eng Data.* **1996**, *41*, 1485–1487.
- Jones, O.A.H.; Voulvoulis, N.; Lester, J.N. Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* **2005**, *35*, 401–427.
- Joss, A.; Zabczynski, S.; Göbel, A.; Hoffmann, B.; Löffler, D.; McArdell, C.S.; Ternes, T.A.; Thomsen, A; Siegrist, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res.* **2006**, *40*, 1686–1696.

- Kasprzyk–Hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters *Water Res.* **2009**, *43*, 363–380.
- Kim, S. D.; Cho, J.; Kim, I.S.; Vanderford, B.J.; Snyder, S.A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* **2007**, *41*, 1013–1021.
- Kislenko, V.N.; Oliynyk, L.P. Treatment of humic acids with ferric, aluminum and chromium ions in water. *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *269*, 388–393.
- Lan, Q.; Liu, H.; Li, F.; Zeng, F.; Liu, C. Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 1209–1216.
- Larsen, T. A.; Lienert, J.; Joss, A.; Siegrist, H. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *J. Biotechnol.* **2004**, *113*, 295–304.
- Larson, R. A.; Smykowski, K.; Hunt, L. L. Occurrence and determination of organic oxidants in rivers and wastewaters. *Chemosphere* **1981**, *10 (11–12)*, 1335–1338.
- Lean, G; Hinrichsen, D. Atlas of the Environment, World Wildlife Fund (U.S.) Harpencollins; 2Ed **1994**, p107.
- Legrini, O; Oliveros, E.; Braun, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671–698.
- Løgager, T.; Holcman, J.; Sehested, K.; Pedersen, T. Oxidation of Ferrous Ions by Ozone in Acidic Solutions. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3523–3529.
- Ma, J.; Graham, J.D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances. *Water Res.* **1999**, *33*, 785–793.
- Mace, S.; Mata-Alvarez, J. Review: Utilization of SBR Technology for Wastewater Treatment: An Overview. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5539–5553.
- Madigan, M.; Mertinko, J.; Parker, J. “Biology of Microorganisms”. Prentice Hall., New Jersey, USA, **1997**.
- Mailhot, G.; Asif, A.; Bolte, M. Degradation of sodium 4–dodecylbenzenesulphonate photoinduced by Fe(III) in aqueous solution. *Chemosphere* **2000**, *41*, 363–370.

- Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* **2009**, *147*, 1–59.
- Masschelein, W.; Denis, M.; Ledent, R. Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide. *Water Sewage Works*, **1977**, 69–72.
- Mazellier, P.; Jirkovsky, J.; Bolte, M. Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution. *Pestic. Sci.* **1997**, *49*, 259–267.
- Meakins, N. C.; Bubb, J. M.; Lester, J. N. The behaviour of the s-triazine herbicides, atrazine and simazine, during primary and secondary biological waste water treatment. *Chemosphere* **1994**, *28*:9, 1611–1622.
- Means, J.L.; Anderson, S.L. Comparison of five different methods for measuring biodegradability in aqueous environments. *Water, Air and Soil Pollution*, **1981**, *16*, 301-315
- Mills, A.; Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photoch. Photobio. A.* **1997**, *108*, 1–35.
- Moore, W.A.; Kroner, R.C.; Ruchchoff, C.C. Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed. *Anal. Chemi.* **1949**, *21*, 953–957.
- Nakada, N.; Shinohara, H.; Murata, A.; Kiri, K.; Managaki, S.; Sato, N.; Takada, H. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Res.* **2007**, *41*, 4373–4382.
- Nakamuro, K.; Ueno, H.; Nakao, M.; Sayato, Y. Formation of hydrogen peroxide by aqueous ozonation of humic acid and aromatic hydrocarbons. *Chemosphere* **1990**, *20*, 525–531.
- Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *J. Catal.* **2001**, *203*, 82–86.
- Ohtani, B. Preparing articles on photocatalysis—beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 217–229.

- Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A. Review Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 4141–4166
- Paxeus, N. Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and tri-closan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Sci. Technol.* **2004**, *50*, 253–260.
- Petrović, M; González, S.; Barceló, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trend. Anal. Chem.* **2003**, *22*, *10*, 685–696.
- Prabhakaran, D.; Sukul, P.; Lamshöft, M.; Maheswari, M.A.; Zühlke, S.; Spittler, M.. Photolysis of difloxacin and sarafloxacin in aqueous systems. *Chemosphere* **2009**, *77*, 739–746.
- Prieto-Rodríguez, L.; Oller, I.; Klamerth, N.; Agüera, A.; Rodríguez, E.M.; Malato, S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* **2013**, *47*, 1521–1528.
- Radjenović, J.; Petrović, M.; Barceló, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res.* **2009**, *43*, 831–841.
- Ramalho, R. S. Tratamiento de aguas residuales. Ed. Reverté, Barcelona, **1996**.
- Randall, T.L.; Knopp, P.V. Detoxification of specific organic substances by wet oxidation. *J. Water Pollut. Con. F.* **1980**, *52* (8), 2117–2130.
- Real, F.J., Acero, J.L., Benitez, F.J., Roldán, G., Fernández, L.C. Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: kinetics and elimination from water systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *160*, 72–78.
- Richard, C.; Canónica, S. Aquatic phototransformation of organic contaminants induced by coloured dissolved natural organic matter, en *The Handbook of Environmental Chemistry*; Part, M. Eds.; Springer-Verlag: Berlin, BE, **2005**; 299–323.

- Rivas, F.J.; Beltrán, F.J.; Gimeno, O.; Acedo, B. Wet Air oxidation of wastewater from olive oil mills. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 415–421.
- Rivas, F.J.; Sagasti, J.; Encinas, A.; Gimeno, O. Contaminants abatement by ozone in secondary effluents. Evaluation of second order rate constants. *J. of Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 1058–1066.
- Rivas, F.J.; Beltrán, F.J.; Encinas, A. Removal of emergent contaminants: integration of ozone and photocatalysis. *J. Environ. Manage.* **2012**, *100*, 10–15.
- Rodríguez, E.; Fernández, G.; Klammerth, N.; Maldonado, M. I.; Álvarez, P.; Malato, S. Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water. *Appl. Catal. B-Environ.* **2010**, *95*, 228–237.
- Rodríguez, E.; Fernández, G.; Ledesma, B.; Álvarez, P.; Beltrán, F.J. Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids. *Appl. Catal. B-Environ.* **2009**, *92*, 240–249.
- Rodríguez, E.; Mimbbrero, M.; Masa, F.J.; Beltrán, F.J. Homogeneous iron-catalyzed photochemical degradation of muconic acid in water. *Water Res.* **2007**, *41*, 1325–1333.
- Rodríguez, E. M.; Fernández, G.; Álvarez, P.M.; Hernández, R.; Beltrán, F.J. Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source. *Appl. Catal. B-Environ.* **2011a**, *102*, 572–583.
- Rodríguez, E.M.; Fernández, G.; Álvarez, P.M.; Hernández, R.; Beltrán, F.J. Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: effects of pH and light source. *Appl. Catal. B-Environ.* **2011b**, *102*, 572–583
- Rodríguez, M.; Abderrazik, N. B.; Contreras, S.; Chamarro, E.; Gimenez, J.; Esplugas, S. Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. *Appl. Catal. B-Environ.* **2002**, *37*, 131–137.
- Rodríguez, E.; Fernández, G.; Alvarez, P.M.; Beltrán F. TiO₂ and Fe (III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water. *Water Res.* **2012**, *46*, 152–166.
- Rosal, R.; Rodríguez, A.; Perdigón–Melón, J.A.; Petre, A.; García–Calvo, E.; Gómez, M.J.; Agüera, A.; Fernández–Alba, A.R. Occurrence of emerging pollutants

in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Res.* **2010**, *44*, 578–588.

Rosal, R.; Gonzalo, M. S.; Boltes, K.; Letón, P.; Vaquero, J. J.; García-Calvo, E. Identification of intermediates and assessment of ecotoxicity in the oxidation products generated during the ozonation of clofibrac acid. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1061–1068.

Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Res.* **1997**, *31* (4), 787–798.

Samsonov, G.V. *The oxide handbook*. IFI Plenum, **1982**.

Sanderson, H.; Thomsen, M. Comparative analysis of pharmaceuticals versus industrial chemicals acute aquatic toxicity classification according to the United Nations classification system for chemicals. Assessment of the (Q)SAR predictability of pharmaceuticals acute aquatic toxicity and their predominant acute toxic mode-of-action. *Toxicol. Lett.* **2009**, *187*, 84–93.

Sarria, V.; Parra, S.; Adler, N.; Péringer, P.; Benitez, N.; Pulgarin, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catal. Today.* **2002**, *76*, 301–315.

Sarria, V.; Deront, M.; Péringer, P.; Pulgarin, C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. *Appl. Catal. B-Environ.* **2003**, *40*, 231–246.

Sevimli, M.F. Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes, *Ozone-Sci. Eng.* **2005**, *27*, 37–43.

Scott, J. P.; Ollis, D.F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environ. Prog.* **1995**, *14*, 88–103.

Shiklomanov, I. A. *World Water Resources: Modern Assessment and Outlook for the 21st Century*. Summary of World Water Resources at the Beginning of the 21st Century, prepared in the framework of the IHP UNESCO. Federal Service of Russia for Hydrometeorology & Environment Monitoring, State Hydrological Institute, St. Petersburg, **1999**.

- Singleton V.L.; Rossi, J.A. Colorimetry of total phenolic with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Viticult.* **1965**, *16*, 144–158.
- Staehelin, J.; Hoigné, J. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 676–681.
- Staehelin, J.; Hoigné, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 1206–1213.
- Stangroom, S. J.; Macleod, C. L.; Lester, J. N. Photosensitized transformation of the herbicide 4–chloro–2–methylphenoxy acetic acid (MCPA) in water. *Water Res.* **1998**, *32* (3), 623–632.
- Stevens-Garmon, J.; Drewes, J.E.; Khan, S.J.; McDonald, J.A.; Dickenson, E.R.V. Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids. *Water Res.* **2011**, *45*, 3417–3426.
- Stookey, L.L. Ferrozine-A new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 779–781.
- Ternes, T.A.; Herrmann, N.; Bonerz, M.; Knacker, T.; Siegrist, H.; Joss, A. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Res.* **2004**, *38*, 4075–4084.
- Tolls, J. Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (17), 3397–3406.
- Trenel, J.; Kuhn, R. Bewertung Wassergefährdender Stoffe im Hinblick auf Lagerung, Umschlag und Transport, Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern (OECDG Data File), **1982**.
- Trovó, A.G.; Pupo Nogueira, R.F.; Agüera, A.; Fernandez–Alba, A.R.; Malato, S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process-Chemical and toxicological assessment. *Water Res.* **2011**, *45*, 1394–1402.
- Trovó, A.G.; Pupo Nogueira, R.F.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R.; Malato, S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. *Water Res.* **2012**, *46*, 5374–5380.

- Usman, M.; Faure, P.; Ruby, C.; Hanna, K. "Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation". *App. Catal. B-Environ.* **2012**, *117–118*, 10–17.
- van Haandel, A.; Letting, G. *Tratamento Anaeróbico de Esgotos*. Editora EPGRAF. Campina Grande, Brasil, **1994**.
- Vieno, N.M.; Tuhkanen, T.; Kronberg, L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the Recipient water. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 8220–8226.
- Vincent, S.; Kotbi, A.; Barbeau, B. Predicting Hydroxyl Radical Activity and Trace Contaminants Removal in Ozonated Water. *Ozone-Sci. Eng.* **2010**, *32:4*, 244–251.
- Waite, T.D. Review Challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2002**, *1*, 9–15.
- Wanner, J. *Activated Sludge: Bulking and Foaming Control*. CRC Press, Lewis Publisher, **1994**, pág. 124.
- Weijers, S.R.. On BOD tests for the determination of biodegradable COD for calibrating activated sludge model no.1. *Water Sci. Technol.* **1999**, *39 (4)*, 177–184.
- Wenk, J.; Eustis, S.N.; McNeill, K.; Canonica, S. Quenching of Excited Triplet States by Dissolved Natural Organic Matter. *Environ. Sci. & Tech.* **2013**, *47*, 12802–12810.
- Wiszniewski, J.; Robert, D.; Surmacz-Gorska, J.; Miksch, K.; Weber, J. V. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environ. Chem. Lett.* **2006**, *4(1)*, 51–61.
- Xu, S.; Hasselblad, S. A simple biological method to estimate the readily biodegradable organic matter in wastewater. *Water Res.* **1996**, *30 (4)*, 1023–1025.
- Yan, Q.; Gao, X.; Huang, L.; Gan, X-M. Zhang, Y-X.; Chen, Y-P.; Peng, X-Y.; Guo, J-S. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model. *Chemosphere*, **2014**, *99*, 160–170.

- Yang, S.; Lin, C.; Yu-Chen Lin, A.; Hong, P.A. Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions. *Water Res.* **2011**, *45*, 3389–3397.
- Yang, X.; Flowers, R.C.; Weinberg, H.S.; Singer, P.C. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Res.* **2011b**, *45*, 5218–5228.
- Yang, S.F.; Lin, C.F.; Wu, C.J.; Ng, K.K.; Yu-Chen Lin, A.; Andy Hong, P.K. Fate of sulfonamide antibiotics in contact with activated sludge - Sorption and biodegradation. *Water Res.* **2012**, *46*, 1301–1308.
- Yu-Chen Lin, A.; Lin, C.; Tung, H.; Chary, N.S. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *183* (1–3), 242–250.
- Zaviska, F.; Drogui, P.; Mercier, G. Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants. *Rev. Sci. Eau*, **2009**, *22*, 535–564.
- Zepp, R. G.; Cline, D. M. Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* **1977**, *11*, 359–366.
- Zepp, R. G.; Baughman, G. L.; Schlotzhauer, P. F. Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water: I. Sunlight induced reactions of aquatic pollutants photosensitized by humic substances. *Chemosphere*, **1981**, *10*, 109–117.
- Zepp, R. G.; Schlotzhauer, P. F.; Slnk, R. M. Photosensitized Transformations Involving Electronic Energy Transfer in Natural Waters: Role of Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 74–81.
- Zuo, Y. Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1995**, *59*, 3123–3130.

- Páginas webs visitadas:

https://www.aguasdecima.cl/?page_id=88 (consultada en julio de 2015).

http://www.aysa.com.ar/index.php?id_contenido=323&id_seccion=0 (consultada en julio de 2015).

<http://www.unesco.org/new/es> (consultada en julio de 2015)

www.unesco.org/water/wwap/facts_figures/water_industry.shtml (consultada en junio de 2012)

http://www.unex.es/investigacion/grupos/trataguas/index__html (consultada en julio de 2015).

9. NOMENCLATURA



% RD	Porcentaje de la contribución de la reacción directa con ozono, definida en la <i>ecuación (5.7)</i> y expresada en %.
AAF	Acetaminofeno
Abs	Absorbancia
Abs _λ	Absorbancia a una determinada longitud de onda λ
ANT	Antipirina
BFA	Bisfenol A
C _i	Concentración de una especie <i>i</i> , M o mg·L ⁻¹ .
C _M	Concentración de contaminante <i>M</i> , μg·L ⁻¹ .
CAF	Cafeína
CRB	Carbamazepina
CAS	Número de registro que sirve de identificación numérica única para compuestos químicos, polímeros, secuencias biológicas, preparados y aleaciones (en inglés CAS viene de las siglas <i>Chemical Abstracts Service</i>)
CB	Banda de conducción
CE	Contaminante Emergente
CE ₅₀	Concentración efectiva de compuesto que produce efectos negativos apreciables a un 50% de la población de organismos estudiada, mg·L ⁻¹ .
CIT	Carbono Inorgánico Total, mgC·L ⁻¹
COT	Carbono Orgánico Total, mgC·L ⁻¹
CPC	Colector cilíndrico parabólico compuesto
CT	Carbono Total, mgC·L ⁻¹
D _{O₃}	Difusividad del ozono en el agua, m ² ·s ⁻¹
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno, mgO ₂ ·L ⁻¹
DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno a los cinco días de incubación, mgO ₂ ·L ⁻¹
DCF	Diclofenaco
DQO	Demanda Química de Oxígeno, mgO ₂ ·L ⁻¹
DQO _{partox}	Demanda Química de Oxígeno parcialmente oxidada, definida en la <i>ecuación (5.3)</i> , mgO ₂ ·L ⁻¹
E	Energía, J o eV
e ⁻	Electrón
E _{bg}	Banda prohibida de energía o band gap, eV
E _{O₃}	Electricidad consumida por el uso de ozono, kWh
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales

F	Filtrada
FEDER	Fondo Europeo de Desarrollo Regional
FSE	Fondo Social Europeo
h	Constante de Planck, $h = 6,628 \times 10^{-34}$ J s
h^+	Hueco con defecto de carga
Ha	Número de Hatta, definido en la <i>expresión (4.8)</i> , adimensional
HCT	Hidroclorotiazida
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (en inglés, <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
ISO	Organización Internacional de Normalización (en inglés <i>International Organization for Standardization</i>) o normativa creada por esta organización
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (en inglés <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IVL	Índice Volumétrico de Lodos, $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$.
k'	Constante aparente de reacción de pseudo primer orden, s^{-1} .
k_i	Constante cinética de una reacción química de segundo orden, $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
$k_{i,n}$	Constante cinética n de una reacción química de iniciación de una etapa
k_L	Coficiente individual de transferencia de materia a través de la película líquida de una etapa, m s^{-1} .
K_{ow}	Coficiente de partición octanol-agua, adimensional
K_s	Constante de saturación.
$k_{T,n}$	Constante cinética n de una reacción química de terminación
KET	Ketorolaco
L	Camino óptico de la radiación en el medio absorbente, cm.
L_n	Ligando orgánico
LN	Luz Negra
m	Coficiente de mantenimiento de energía, $\text{g sustrato}\cdot\text{g}^{-1}$ biomasa $\cdot\text{h}^{-1}$
m_i	Caudal molar de ozono en el gas en el punto i , $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$
M	Soluto
M_{ox}	Soluto oxidado

MET	Metoprolol
MLSS	Sólidos Totales en Suspensión en el Licor Mezcla (en inglés <i>Mixed Liquor Suspended Solids</i>), mg L^{-1}
MLVSS	Sólidos Volátiles en Suspensión en el Licor Mezcla (en inglés <i>Mixed Liquor Volatile Suspended Solids</i>), mg L^{-1}
N_{HCl}	Normalidad del ácido clorhídrico añadido, N
NDIR	Detector de Infrarrojos No Dispersivo (en inglés, <i>Non Dispersive Infrared Detector</i>)
P_i	Pesada en el momento i , g
pCBA	Ácido p-clorobenzoico
PET	Polietileno tereftalato
POAs	Procesos de Oxidación Avanzada
PT	Polifenoles Totales
PVDF	Membranas de polivinileno de difloruro (en inglés, <i>Polyvinylidene Difluoride</i>)
Q_g	Caudal de gas a la entrada del reactor, $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$
Q_{UV}	Cantidad total de energía UV acumulada, $\text{kJ}\cdot\text{L}^{-1}$
R_{CT}	Parámetro que relaciona la concentración de radicales OH^\cdot con la concentración de ozono durante el tiempo de reacción, definido en la <i>expresión (2.65)</i>
r_s	Velocidad de eliminación del sustrato, $\text{gDQO}\cdot\text{gMLVSS}^{-1}\cdot\text{día}^{-1}$
RBS	Reactor Biológico Secuencial
S_i	Sustrato inhibidor i
SF	Sin filtrar
SH	Sustancias húmicas
SMX	Sulfametoxazol
SP	Sustancias Prioritarias
t	Tiempo, min o h.
T	Temperatura, K o $^\circ\text{C}$
t_c	Tiempo crítico, min
TRH	Tiempo de retención hidráulica, h
TST	Testosterona
UE	Unión Europea
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (<i>en inglés United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>)
UV	Radiación Ultravioleta

UV-A	Radiación Ultravioleta cercana al visible
UVV	Radiación Ultravioleta de Vacío
V_{HCl}	Volumen gastado de ácido clorhídrico hasta el punto de equivalencia, mL.
V	Volumen, L.
VB	Banda de valencia
VEVO	Velocidad Específica de Consumo de Oxígeno, $\text{mg O}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
VMEOC	Valor Medio del Estado de Oxidación del Carbono, definido a través de la <i>expresión (5.4)</i>
$\Delta[\text{VMEOC}]$	Incremento del Valor Medio del Estado de Oxidación del Carbono, definido a través de la <i>expresión (5.5)</i>
VSZ	Velocidad de sedimentación por zonas, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ o $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$.
VUO	Velocidad de Utilización de Oxígeno o Tasa de Utilización de Oxígeno, $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ o $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.
v/v	Relación volumen-volumen
$Y_{MLVSS/DQO}$	Coefficiente de rendimiento heterótrofo, descrito en la <i>expresión (7.3)</i> , $\text{g MLVSS} \cdot \text{g}^{-1} \text{DQO}$
z	Coefficiente estequiométrico
Z_{global}	Tasa de ozono absorbido y reaccionado en el agua, $\text{mg O}_3 \text{ absorbido} \cdot \text{mg}^{-1} \text{O}_3 \text{ alimentado}$.

Subíndices

0	Condiciones iniciales
aq	En disolución acuosa
$blanco$	Referente al blanco de una muestra en un análisis
D	Referido a la reacción directa con ozono
dis	Referido a aquellas especies que se encuentran en disolución
e	Referente a las condiciones de entrada a un reactor
g	Referente a la fase gaseosa
m	Referente a la muestra
O_3-M	Referente a ozono-contaminante M
O_3-OH'	Referente a ozono-radical hidroxilo
s	Referente a las condiciones de salida de un reactor
t	Referente a un tiempo t .

T	Total
TOT	Total

Letras griegas

ε_{λ}	Absortividad molar para una longitud de onda λ , $M^{-1}cm^{-1}$.
λ	Longitud de onda, expresada en nm
μ	Crecimiento específico de biomasa, definido en la <i>ecuación (7.2)</i> , h^{-1} o $día^{-1}$
μ_{max}	Velocidad específica de crecimiento máxima, h^{-1} o $día^{-1}$
μ_{partox}	Rendimiento parcial de oxidación, definido a través de la <i>expresión (5.2)</i> , %.
ν	Frecuencia de onda electromagnética, s^{-1}
Σ	Sumatorio de los parámetros a los que está referido
ϕ	Producto que no cataliza la descomposición de ozono
Ψ	Parámetro definido en la <i>ecuación (7.5)</i> , $mg L^{-1}$
Ψ_i	Coefficiente estequiométrico aparente referido a i
Ψ_{O_3}	Consumo de ozono por unidad de COT eliminado, definido en la <i>ecuación (5.1)</i> , $mg O_3 \cdot mg^{-1} COT$.

ANEXOS



ANEXO 1. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

A continuación se indican las publicaciones en revistas de carácter científico originadas durante el trabajo de esta tesis doctoral y la primera página de las mismas:

Espejo, A.; Aguinaco, A.; Amat, A.M.; Beltrán, F.J. Some ozone advanced oxidation processes to improve the biological removal of selected pharmaceutical contaminants from urban wastewater. *J. Environ. Sci. Heal. A.* **2014**, *49:4*, 410–421.

Espejo, A.; Aguinaco, A.; García-Araya, J. F.; Beltrán, F.J. Sequential ozone advanced oxidation and biological oxidation processes to remove selected pharmaceutical contaminants from an urban wastewater. *J. Environ. Sci. Heal. A.* **2014**, *49:9*, 1015–1022.

Espejo, A.; Beltrán, F.J.; Rivas, F.J.; García-Araya, J. F.; Gimeno, O. Iron-based catalysts for photocatalytic ozonation of some emerging pollutants of wastewater. *J. Environ. Sci. Heal. A* **2015**, *50:6*, 553–562.

Gimeno, O.; García-Araya, J. F.; Beltrán, F. J.; Rivas, F J.; Espejo, A. Solar tertiary treatments for pharmaceuticals remediation in domestic wastewater effluents. Enviado a *Chemical Engineering Journal*. Octubre 2015

Some ozone advanced oxidation processes to improve the biological removal of selected pharmaceutical contaminants from urban wastewater

AZAHARA ESPEJO¹, ALMUDENA AGUINACO¹, ANA M. AMAT²
 and FERNANDO J. BELTRÁN¹

¹Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Badajoz, Spain

²Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Valencia, Alcoy, Spain

Removal of nine pharmaceutical compounds—acetaminophen (AAF), antipyrine (ANT), caffeine (CAF), carbamazepine (CRB), diclofenac (DCF), hydrochlorothiazide (HCT), ketorolac (KET), metoprolol (MET) and sulfamethoxazole (SMX)—spiked in a primary sedimentation effluent of a municipal wastewater has been studied with sequential aerobic biological and ozone advanced oxidation systems. Combinations of ozone, UVA black light and Fe(III) or Fe₃O₄ constituted the chemical systems. During the biological treatment (hydraulic residence time, HRT = 24 h), only AAF and CAF were completely eliminated, MET, SMX and HCT reached partial removal rates and the rest of compounds were completely refractory. With any ozone advanced oxidation process applied, the remaining pharmaceuticals disappear in less than 10 min. Fe₃O₄ or Fe(III) photocatalytic ozonation leads to 35% mineralization compared to 13% reached during ozonation alone after about 30-min reaction. Also, biodegradability of the treated wastewater increased 50% in the biological process plus another 150% after the ozonation processes. Both untreated and treated wastewater was non-toxic for *Daphnia magna* (*D. magna*) except when Fe(III) was used in photocatalytic ozonation. In this case, toxicity was likely due to the ferrylxalate formed in the process. Kinetic information on ozone processes reveals that pharmaceuticals at concentrations they have in urban wastewater are mainly removed through free radical oxidation.

Keywords: Aerobic processes, biodegradation, emerging contaminants, environmental preservation, ozone advanced oxidation processes, wastewater treatment.

Introduction

In recent years the presence of pharmaceuticals and their metabolites in urban wastewater, mainly as a consequence of the uptake of medicines, is largely known.^[1–5] Because of the presence of active biochemical principles in their molecules, pharmaceuticals, once released to water environments, present potential hazardous effects on humans and aquatic ecosystems.^[6,7] Water removal of these contaminants should be achieved in conventional wastewater treatment plants, mainly through biological oxidation, but these systems are not specifically designed for this role. In fact, as rule of thumb, emerging contaminants pass unaffected in a great extent through the classical unit operations of wastewater treatment plants.^[8–11]

On the other hand, because of their persistent and potentially hazardous character, these compounds may negatively affect living organisms in the aquatic environment and, consequently, more advanced treatments are needed to complete their removal from wastewater. In this sense, several researches have shown that ozonation and advanced oxidation processes (AOPs) have been successfully used to oxidize these contaminants from water.^[12–14] Thus, many works have already reported that emerging contaminants (ECs) are successfully eliminated with AOPs from laboratory prepared aqueous solutions or biologically treated urban wastewater. However, results on the combined effect of biological and advanced oxidation processes are required in order to check the real improvement in removal rates when these contaminants are initially present in the wastewater.

Thus, in this work, an urban wastewater doped with nine ECs has been biologically and chemically treated in two sequential steps with conventional activated sludge and different AOPs, respectively. Activated sludge was collected from a secondary biological treatment of an urban wastewater treatment plant and ozone, UVA light and iron type

Address correspondence to Almudena Aguinaco, Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain; E-mail: aguinaco@unex.es

Received June 14, 2013.

Sequential ozone advanced oxidation and biological oxidation processes to remove selected pharmaceutical contaminants from an urban wastewater

AZAHARA ESPEJO, ALMUDENA AGUINACO, J.F. GARCÍA-ARAYA and FERNANDO J. BELTRÁN

Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Badajoz, Spain

Sequential treatments consisting in a chemical process followed by a conventional biological treatment, have been applied to remove mixtures of nine contaminants of pharmaceutical type spiked in a primary sedimentation effluent of a municipal wastewater. Combinations of ozone, UVA black light (BL) and Fe(III) or Fe₃O₄ catalysts constituted the chemical systems. Regardless of the Advanced Oxidation Process (AOP), the removal of pharmaceutical compounds was achieved in 1 h of reaction, while total organic carbon (TOC) only diminished between 3.4 and 6%. Among selected ozonation systems to be implemented before the biological treatment, the application of ozone alone in the pre-treatment stage is recommended due to the increase of the biodegradability observed. The application of ozone followed by the conventional biological treatment leads high TOC and COD removal rates, 60 and 61%, respectively, and allows the subsequent biological treatment works with shorter hydraulic residence time (HRT). Moreover, the influence of the application of AOPs before and after a conventional biological process was compared, concluding that the decision to take depends on the characterization of the initial wastewater with pharmaceutical compounds.

Keywords: Aerobic processes, biodegradation, emerging contaminants, environmental preservation, ozone advanced oxidation processes, waste water treatment.

Introduction

In a previous article^[1] the sequential treatments of conventional aerobic biological oxidation and advanced oxidation of a wastewater effluent from the primary sedimentation unit of the wastewater treatment plant of Badajoz (Spain) was studied to check the importance of this sequential treatments for the removal of nine pharmaceutical compounds previously doped into the wastewater. The compounds were acetaminophen (AAF), antipyrine (ANT), caffeine (CAF), carbamazepine (CRB), diclofenac (DCF), hydrochlorothiazide (HCT), ketorolac (KET), metoprolol (MET) and sulfamethoxazole (SMX). These compounds are used both for medical or social purposes and are commonly identified in urban wastewaters.^[2–4] The removal of these contaminants, also called emergent contaminants (ECs), is necessary due to their potential

hazardous effect some them have shown to disrupt endocrine systems of living beings.^[5,6]

Best technologies to remove ECs are membrane, activated carbon adsorption and advanced oxidation processes, that is, tertiary treatments methods. However, advanced oxidation processes (AOP) are the only technologies able to completely remove these contaminants from water. In the previous article,^[1] after the aerobic biological oxidation, the action of some AOPs: combinations of ozone with UVA light and iron catalysts (Fe(III) and Fe₃O₄) was studied. However, in order to complete the study, the sequential combination of these two oxidation systems first applying the AOP and then the biological step was thought to be necessary. This sequential order of combination could be a good option in some cases. For example, the use of AOPs may be recommended in a pre-treatment stage if they convert the initially persistent organic compounds into more biodegradable intermediates, which would then be treated in a biological oxidation process with a better efficiency and lower cost.^[7,8]

Thus, in this work, an urban wastewater doped with the nine ECs mentioned above, has been chemically and biologically treated in two sequential steps with different AOPs and activated sludge, respectively. Ozone alone (O₃) and combined with UVA radiation (Black light: BL) and

Address correspondence to Almudena Aguinaco, Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain; E-mail: aaguinaco@unex.es
Received November 25, 2013.

Iron-based catalysts for photocatalytic ozonation of some emerging pollutants of wastewater

AZAHARA ESPEJO, FERNANDO J. BELTRÁN, FRANCISCO J. RIVAS, JUAN F. GARCÍA-ARAYA and OLGA GIMENO

Chemical Engineering and Physics Chemistry Department, University of Extremadura, Badajoz, Spain

A synthetic secondary effluent containing an aqueous mixture of emerging contaminants (ECs) has been treated by photocatalytic ozonation using Fe^{3+} or Fe_2O_4 as catalysts and black light lamps as the radiation source. For comparative purposes, ECs have also been treated by ultraviolet radiation (UVA radiation, black light) and ozonation (pH 3 and 7). With the exception of UVA radiation, O_3 -based processes lead to the total removal of ECs in the mixture. The time taken to achieve complete degradation depends on the oxidation process applied. Ozonation at pH 3 is the most effective technique. The addition of iron based catalysts results in a slight inhibition of the parent compounds degradation rate. However, a positive effect is experienced when measuring the total organic carbon (TOC) and the chemical oxygen demand (COD) removals. Photocatalytic oxidation in the presence of Fe^{3+} leads to 81% and 88% of TOC and COD elimination, respectively, compared to only 23% and 29% of TOC and COD removals achieved by single ozonation. The R_{CT} concept has been used to predict the theoretical ECs profiles in the homogeneous photocatalytic oxidation process studied. Treated wastewater effluent was toxic to *Daphnia magna* when Fe^{3+} was used in photocatalytic ozonation. In this case, toxicity was likely due to the ferrylxalate formed in the process. Single ozonation significantly reduced the toxicity of the treated wastewater.

Keywords: Emerging contaminants, black light, iron-based catalysts, photocatalytic oxidation, R_{CT} concept.

Introduction

Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) form a miscellaneous group of chemicals that include all drugs (both prescription and over-the-counter medications) and non-medicinal consumer chemicals, such as the fragrances (musk) in lotions and soaps and the ultraviolet filters in sunscreens. PPCPs have only recently received attention as potential environmental pollutants. Results from studies in the past provide evidence that many PPCPs enter aquatic systems due to their persistence after conventional wastewater treatment processes. Subsequently, they are discharged from wastewater treatment plants (WWTPs) into surface water or groundwater.^[1] New developments in technology have led to improvements in detecting and quantifying PPCPs in water, sediments, and fish tissues. However, despite recent advances in PPCP research, the

full extent, magnitude and consequences of their presence in aquatic environments are still largely unknown.^[2]

Accordingly, there is a need to remove these contaminants from water and tertiary treatment technologies are recommended for this purpose.^[3] Among these technologies, photocatalytic oxidation processes (POPs) are well known advanced oxidation where hydroxyl radicals, formed from the synergic effects of radiation, a catalyst and an oxidant, are capable of oxidizing almost any organic molecule, yielding short-chain organic acids, inorganic ions and CO_2 as final products. There are two types of POPs depending on the nature of the catalyst. The homogeneous POP where metal ions are used as catalysts such as in the photo-Fenton process, and heterogeneous POP where metal oxides play the role of semiconductors such as titanium.^[4] Combination of Fe (III) with ozone (oxidant) and radiation, constitute the homogeneous photocatalytic process used in this study where a portion of the free radicals come from the photolysis of Fe^{3+} (in the form of $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ at acidic pH).^[5] In heterogeneous POP, magnetite particles were used as solid catalyst. Iron oxides have been used in the catalytic ozonation due to advantages such as their abundance on earth and their stability.^[6]

Moreover, the efficiency of the radiation, magnetite and ozone combination can be improved by the presence of

Address correspondence to Olga Gimeno, Chemical Engineering and Physics Chemistry Department, University of Extremadura, Avenida de Elvas S/N, Badajoz 06071, Spain; E-mail: ogimeno@unex.es
 Received September 23, 2014.

Enviado a Chem. Eng. J., octubre 2015

Solar tertiary treatments for pharmaceuticals remediation in domestic wastewater effluents.

O. Gimeno*, J. F. García-Araya, F J. Beltrán, F. J. Rivas, A. Espejo.

Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas S/N, 06071 Badajoz, Spain.

ABSTRACT

Treatment of primary wastewater effluent containing a mixture of nine pharmaceuticals model compounds (acetaminophen ACM, antipyrine ANT, caffeine CAF, ketorolac KET, metoprolol MET, sulfamethoxazole SFX, carbamazepine CARB, hydrochlorothiazide HCT and diclofenac DIC) have been carried out by means of aerobic biodegradation-advanced oxidation processes (solar heterogeneous photocatalysis with TiO₂, solar photo-Fenton and ozonation). During aerobic biological experiments only ACM and CAF were completely removed from municipal wastewater. The bacteriostatic nature of SFX produced some bacterial growth inhibition. Photocatalytic ozonation allows for a higher degradation rate than simple photocatalytic oxidation in the presence of oxygen. ECs degradation (sum of concentrations) in the photocatalytic ozonation was > 80% although they were not completely removed from wastewater. Application of SL/O₃/Fe (III) (180 min) and ozonation (45 min) systems lead to 100% removal, respectively, of emerging compounds. Nevertheless, photocatalytic ozonation leads to 41.3 % mineralization compared to 34% reached during ozonation alone. Toxicity analyses by *Daphnia magna* showed zero inhibition in the effluent toxicity after the three tertiary treatments application. A simple economy analysis of the processes was also performed

Keywords: solar photocatalysis, titanium dioxide, ozonation, pharmaceuticals compounds, domestic wastewater.

**Correspondence to: Olga Gimeno, Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, 06006 Badajoz. Spain. Tel/Fax Number: +34924289300/+3924289385.*

E-mail: ogimeno@unex.es

ANEXO 2. COMUNICACIONES A CONGRESOS

Durante el período de tiempo empleado para la realización de este trabajo de investigación se han presentado las siguientes comunicaciones a distintos congresos de divulgación científica:

Quiñones, D. H.; Álvarez, P. M.; Beltrán, F. J.; Espejo, A. Degradation of six emerging contaminants in water by Fe(III) and Fe(III)-oxalate solar photocatalytic ozonation. 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. Barcelona, España. Noviembre **2011**. Póster.

Espejo, A.; García-Araya, J.F.; Beltrán, F. J. Removal of some emerging contaminants in urban type wastewater with advanced oxidation processes. Congreso ANQUE ICCE 2012. Sevilla, España. Junio **2012**. Comunicación oral - Keynote.

Espejo, A.; García-Araya, J.F.; Beltrán, F. J.; Amat, A.M.; Quiñones, D.H.; Sagasti, J.J.P. degradación de diversos contaminantes emergentes en aguas residuales urbanas mediante tratamiento secuencial biológico-químico. X Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas. Almería, España. Octubre **2012**. Póster.

Espejo, A.; Aguinaco, A.; Beltrán, F.J.; Sagasti, J.J.P.; García-Araya, J.F. Application of A Sequential Chemical-Biological Treatment To Remove Some Emerging Contaminants From Urban Wastewater. 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes. Almería, España. Octubre **2013**. Póster

Espejo, A.; Rodríguez, E.M.; Ruíz, A.; Beltrán, F. Main short live species involved on the removal of different water emerging contaminants with the TiO₂/UVA oxidation system, 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes. Almería, España. Octubre **2013**. Póster

Oropesa, A.L.; Novais, S.; Beltrán, F.; Espejo, A.; Gravato, C.; Lemos, M. Antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in *Daphnia magna* exposed to an effluent spiked with pharmaceuticals and under single ozonation. SETAC Europe 25th Annual Meeting. Barcelona, España. Mayo **2015**. Póster.

DEGRADATION OF SIX EMERGING CONTAMINANTS IN WATER BY Fe(III) AND Fe(III)- OXALATE SOLAR PHOTOCATALYTIC OZONATION.

D. H. Quiñones*, P. M. Álvarez, F. J. Beltrán, A. Espejo

Departamento de Ingeniería Química y Química Física. Universidad de Extremadura. Avda. de Elvas, s/n. 06071 Badajoz, Spain. Phone: +34 924289300. Fax: +34 924289385.

*Corresponding author: dquinone@alumnos.unex.es

Scientific Topic: Environmental Technology: Liquid and Gas Waste Treatment

Nowadays, an increasing number of emerging contaminants is being detected in water bodies. These pollutants have been incorporated to the water resources through industrial and domestic drains and they might represent serious risk for aquatic life and the environment. As a result of that, there is an increasing interest in the development of new efficient technologies for removing such substances, which are usually hardly eliminated by conventional wastewater treatment methods [1]. Advanced Oxidation Processes (AOPs), such as photocatalysis, which involve the transformation of the chemical structure of the pollutants through the generation of highly reactive species with high oxidation potential, such as the hydroxyl radical [2], can be highlighted as effective methods for the removal of these emerging compounds.

In this research, the degradation of a mixture of six emerging compounds by photocatalysis in the presence of Fe(III) and Fe(III)-oxalate, ozonation and photocatalytic ozonation has been studied. The degradation experiments have been carried out in a pilot-scale CPC (Cylindrical-Parabolic solar Collector), with 5 L capacity (1.8 L irradiated), 0.25 m² of reflection surface and provided with two gas inlets. The CPC was placed in Badajoz, Spain (38°52'43" N, 6°58'15" W). The average incident UVA radiation throughout the experiments was measured to be 35 W m⁻². Acetaminophen, antipyrine, bisphenol A, caffeine, metoprolol and testosterone were selected as target emerging compounds. Solutions of these contaminants (1x10⁻⁵ M each) were prepared in unbuffered ultrapure water at pH 3 and subjected to treatment. The starting concentrations for Fe(III), hydrogen peroxide and oxalic acid were 5x10⁻⁵, 5x10⁻⁴ and 4x10⁻⁴ M, respectively. In photocatalytic ozonation experiments, the inlet gas was an ozone-air mixture containing 10 mg L⁻¹ ozone at 40 L h⁻¹.

The results demonstrated that all the tested oxidation systems are effective for the complete removal of the target compounds at the conditions applied in this work (see paragraph above), except the Fe(III)+hv system which after 5 hours of reaction led to partial removal of the target compounds and negligible mineralization. It was found that the efficiency of the studied systems regarding the mineralization of organic pollutants followed the order: Fe(III)+hv < O₃ < Fe(III)+hv+H₂O₂ < Fe(III)+hv+O₃ ≈ hv+O₃ < Fe(III)+hv+O₃+H₂O₂ < Fe(III)-oxalic+hv+O₃+H₂O₂. Further experiments were carried out at pH 6,5 to assess the possibility of employing this technology at a typical wastewater pH and although a loss of efficiency was observed due precipitation of iron as iron hydroxide, total mineralization of the compounds was achieved by applying the Fe(III)-oxalic+hv+O₃+H₂O₂ system.

Fe(III) solar photocatalytic processes occur through the acidic hydrolysis of the aqueous Fe(III) that gives Fe(OH)²⁺ species, which absorb solar radiation to yield Fe(II) and hydroxyl radicals, responsible of the degradation of the organic matter. The presence of oxalate and/or hydrogen peroxide greatly enhanced the process efficiency because of the formation of photoactive complexes and/or photo-Fenton reactions [3]. Moreover the process performance was even increased when using solar radiation in combination with ozone as a higher formation of hydroxyl radicals developed.

Acknowledgements:

Authors thank the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) and European Feder Funds for the economic support through the project CTQ2009-13459-C05-05.

References:

- [1] M.S. Diaz-Cruz et al. Trends in Analytical Chemistry, 28 (2009) 1263-1275
- [2] Y.Ji et al. Fluid Phase Equilibria 277 (2009) 15-19
- [3] C.Y. Kwan, W. Chu. Water Research 37 (2003) 4405-4412



Degradation of six emerging contaminants in water by Fe(III) and Fe(III)-oxalate solar photocatalytic ozonation

D. H. Quiñones*, P. M. Álvarez, F. J. Beltrán, A. Espejo.

Universidad de Extremadura, Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Avenida de Elvas s/n, 06071 Badajoz, Spain.

Phone: +34 924289300, Fax: +34 924289385, *dqulnone@alumnos.unex.es

Introduction

Recently, an increasing number of emerging contaminants is being detected in water bodies. These pollutants represent serious risk for aquatic life and the environment [1].

Advanced Oxidation Processes (AOPs), such as photocatalysis, which involve the transformation of the chemical structure of the pollutants by the generation of highly oxidant species such as the hydroxyl radical, can be highlighted as effective methods for removing these emerging compounds [1].

In this research, the degradation of an aqueous mixture of six emerging compounds by solar photocatalysis in the presence of Fe(III) and Fe(III)-oxalate, ozonation and solar photocatalytic ozonation has been studied.

Experimental

Degradation experiments were carried out in a pilot-scale cylindrical-parabolic solar collector (CPC), with 5 L capacity (1.8 L irradiated), 0.25 m² of reflector surface and provided with gas inlets and outlets.



Figure 1. Experimental set-up.

The CPC was placed in Badajoz, Spain (38°52'43" N, 6°58'15" W). The average incident UVA radiation throughout the experiments was measured to be 35 Wm⁻².

Emerging contaminants acetaminophen (AC), antipyrene (AN), ibuprofen (BI), caffeine (CA), metoprolol (ME) and testosterone (TE) were selected as target compounds. Their chemical structures are shown in Fig. 2.

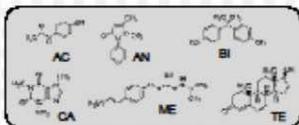


Figure 2. Chemical structures of the target compounds.

Solutions of these contaminants (1x10⁻⁵ M each) were prepared in unbuffered ultrapure water at pH 3 and subjected to treatment. The initial concentrations for Fe(III), H₂O₂ and oxalate were 5x10⁻⁴, 5x10⁻⁴ and 5x10⁻⁴ M, respectively. In photocatalytic ozonation experiments, the inlet gas was an ozone-air mixture containing 10 mg L⁻¹ ozone at 40 L h⁻¹. Evaluated systems are shown in Table 1.

Exp.	Radiation	Fe	O ₃	H ₂ O ₂	Oxalate
R1	X				
R2	X	X			
R3			X		
R4	X	X	X		X
R5	X	X			X
R6	X	X	X		
R7	X	X	X		
R8	X	X	X	X	
R9	X	X	X	X	X

Table 1. Systems evaluated in this research.

Results and Discussion

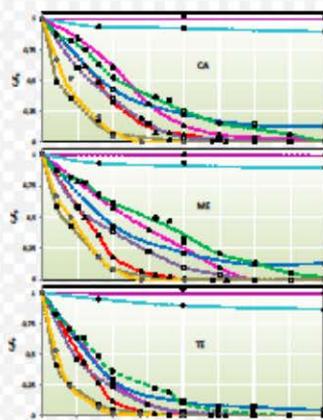


Figure 3. Profiles of concentration for CA, ME and TE.

● R1 ● R2 ▲ R3 ▲ R4 ■ R5 □ R6 ■ R7 □ R8 ● R9

Fig. 3 shows the dimensionless remaining concentration for CA, ME and TE during the course of experiments.

The sole use of direct solar radiation did not degrade the compounds completely. This is because borosilicate glass tubes of the reactor do not transmit radiation of wavelength under 300 nm and the selected compounds do not absorb radiation of wavelength higher than 300 nm.



Figure 4. Scheme of a reactor's glass borosilicate tube.

In other hand, there is a partial decomposition of ozone into hydroxyl radicals by photolysis at wavelengths near 300 nm [2]. Then, the oxidation systems using ozone plus sunlight were effective in the removal of the target compounds as can be seen in Fig. 3.

The acidic hydrolysis of aqueous Fe(III) gives Fe(OH)²⁺ species, which absorb solar radiation to yield Fe(II) and hydroxyl radicals, which in turn are responsible for the degradation of the target compounds. The presence of oxalate led to the formation of photoreactive Fe-oxalate complexes and eventually hydrogen peroxide, thus triggering photo-Fenton reactions [3].

Mineralization percentages of the organic matter at 30, 60 and 120 min of reaction and total radiation accumulated after 5 h of irradiation for each experiment are indicated in Fig. 5.

Due to the selective reactivity of the ozone molecule, single ozonation under acidic conditions did not produce high mineralization [4]. However, photocatalytic ozonation led to a mineralization over 60%.

Photocatalysis with Fe(III) (in the absence of other reagents) also led to negligible mineralization while in the presence of ozone, oxalate and hydrogen peroxide showed high mineralization efficiency.

In summary, the efficiency of the studied systems regarding the mineralization of organic pollutants follows the order:

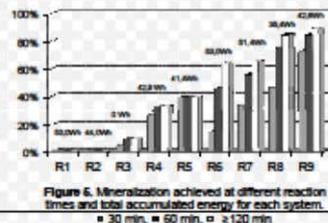
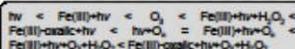


Figure 5. Mineralization achieved at different reaction times and total accumulated energy for each system.

■ 30 min, ■ 60 min, □ >120 min

The most efficient system was the combination Fe(III)-oxalic+H₂O₂+H₂O. At pH 6.5 this system (R9) led to 15, 34, 70 and 85% of mineralization degree in 30, 60, 120 and 180 min, respectively.

Conclusions

4. The results of this work demonstrated that all the oxidation systems except R1, R2 and R5 are effective for the complete removal of the target compounds studied in this work (see Table 1).

4. The presence of oxalate and/or hydrogen peroxide greatly enhanced the process efficiency because of the formation of photoreactive complexes and/or photo-Fenton reactions.

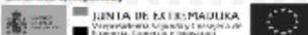
4. The most efficient oxidation system was the photocatalytic ozonation in the presence of Fe(III), oxalate and hydrogen peroxide at pH 3. This system led to the fastest mineralization rate achieving high TOC removal levels.

References

- [1] M.S. Diaz-Cruz et al. *Trends Anal. Chem.*, 28 (2009) 1263-1275
- [2] H. Tsuboi, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 856-865.
- [3] C.Y. Yuan, W. Chu, *Water Res.* 37 (2003) 4405-4412
- [4] H. Kudo et al. *Chem. Eng. J.*, 123 (2006) 127-137

Acknowledgements

This work has been financed by the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) and the European Feder Funds through the project CT2009-13458-GS-05/PPQ. D.H. Quiñones and A. Espejo thank for their grants to MICINN and Junta de Extremadura, respectively.





T7-019

REMOVAL OF SOME EMERGING CONTAMINANTS IN URBAN TYPE WASTEWATER WITH ADVANCED OXIDATION PROCESSES

A. Espejo*, J.F. García-Araya and F. J. Beltrán

*Corresponding author: Universidad de Extremadura, Dpto. de Ingeniería Química y Química Física, Avda. de Elvas s/n 06006, Badajoz, Spain. Phone: +34924289300 Fax: +34924289385 email: aespejo@unex.es

Water Integral Management: Water and Wastewater Treatments. Advanced Technologies.

Introduction

Conventional wastewater treatment plants were not designed for emerging contaminants that exist in our water resources. Emerging contaminants (ECs) are persistent and their presence may affect living organisms in the aquatic environment. Several researches have shown that ozonation and advanced oxidation processes (AOPs) have been successfully used to oxidize ECs (Muñoz et al., 2009). In this work, a synthetic wastewater doped with six emerging contaminants has been treated with ozonation, photolysis with artificial black light, photocatalysis (with two types of iron catalysts: Fe(III) and Fe₃O₄, alone or forming complexes with oxalic acid), and photocatalytic ozonation. The ECs studied have been: bisphenol A (BPA), testosterone (TST), acetaminophen (AAF), caffeine (CAF), antipyrine (ANT) and metoprolol (MET).

Materials and Procedure

Synthetic wastewater was used in the present work with the aim of minimising variations in wastewater composition between experiments. The wastewater was prepared following a recipe from Kim et al. (2005). Total Organic Carbon (TOC) concentration and pH were approximately 20 mg/l and 6.8, respectively, values observed in the secondary effluent of Badajoz urban wastewater treatment plant.

BPA, TST, AAF, CAF, ANT, MET and Fe(ClO₄)₃·xH₂O were obtained from Aldrich (Spain), oxalic acid from Merck (Spain) and Fe₃O₄ from Bendix. Other chemicals used were at least reagent grade and used as received. Two 15W tubular black lights lamps (HQ Power Lamp 15TBL), emitting mainly 365 nm radiation, were used and installed on opposing walls outside the reactor in a closed box.

Experiments were carried out in batch mode in a 1 L cylindrical borosilicate glass reactor that was provided with gas inlet and outlet, mechanical stirring and sampling port. Ozonation experiments were carried out with an ozone-oxygen gas flow of 35 L/h. During each experiment, samples were withdrawn from the reactors to be analyzed for pharmaceuticals concentration (HPLC), total organic carbon (TOC) (VCSH Shimadzu analyzer), chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand after five days (BOD₅), hydrogen peroxide concentration, total polyphenols (TP, expressed as equivalent of BPA), total iron concentration, Fe(II) concentration and dissolved ozone concentration. Ozone in the gas phase was monitored by means of an Anseros Ozomat ozone analyser. The pH was tested with a pH meter (Crison GLP-21+). Hydrogen peroxide concentration was measured by spectrophotometric determination at 260 nm (Masschelein et al., 1977).

Experimental conditions applied were as follows:

$C_{BPA0}=C_{TST0}=C_{AAF0}=C_{CAF0}=C_{ANT0}=C_{MET0}=10^{-5}$ M (1.5-3 mg/L); $C_{Fe(III)0}=5 \cdot 10^{-3}$ M (2.8 mg/L); $C_{Fe_3O_4}=150$ mg/L; $C_{oxalo}=2 \cdot 10^{-4}$ M (18 mg/L); $C_{O_3g}=2.7 \cdot 10^{-4}$ M (13 mg/L)

P-14

DEGRADACIÓN DE DIVERSOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE TRATAMIENTO SECUENCIAL BIOLÓGICO-QUÍMICO.**A. Espejo¹, J.F. García-Araya¹, F.J. Beltrán¹, A.M. Amat², D.H. Quiñones¹ y J.J.P. Sagasti¹**¹ Dpto. de Ingeniería Química y Química Física. Universidad de Extremadura. Avda. de Elvas, s/n 06006 – Badajoz. Badajoz.² Dpto. de Ingeniería Textil y Papelera. Esc. Politécn. Superior de Alcoy. Universidad Politécnica de Valencia. Plaza de Ferrnández y Carbonell s/n, 03001– Alcoy. Alicante.

aespejo@unex.es

Resumen

Recientemente se ha descubierto la existencia de una serie de sustancias persistentes en el agua, perjudiciales para los organismos acuáticos. Estas sustancias son conocidas como "contaminantes emergentes" (CEs) y se suelen encontrar en concentraciones muy bajas (del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Los CEs no son eliminados mediante los tratamientos convencionales. Se han realizado diversos estudios satisfactorios para su eliminación empleando ozono, o bien mediante los conocidos Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) (Muñoz, 2009).

En el presente trabajo se ha realizado un estudio en aguas residuales urbanas procedentes del decantador primario de la EDAR de Badajoz, a las que se les ha añadido una mezcla de nueve CEs de concentración conocida de distinta naturaleza. En primer lugar se realizó un estudio de la degradación de los CEs mediante un tratamiento secundario biológico aerobio, típico de las plantas de tratamiento convencionales. Posteriormente, con el agua tratada, se realizaron distintos procesos químicos.

Palabras Clave

Aguas residuales urbanas, Disruptores endocrinos, Procesos de Oxidación avanzada, Reutilización de aguas residuales, Tratamiento biológico aerobio.

Introducción

Los fármacos utilizados para tratar multitud de dolencias y enfermedades no son totalmente metabolizados por el organismo con lo cual, parte de estos mismos y sus metabolitos son excretados incorporándose a las aguas residuales tanto por esta vía como por otras (Klavarioti et al., 2009). Debido al continuo crecimiento en la población y a la mejora de la calidad de vida en los países desarrollados, el consumo de estos compuestos es creciente con su consecuente incorporación al medio (Van der Aa et al., 2011).

Debido a los avances en las técnicas analíticas, en las últimas décadas se ha detectado la presencia de estos compuestos orgánicos en concentraciones de trazas en distintas masas de agua (aguas superficiales, subterráneas, etc) (Fatta et al., 2007). Algunos de estos compuestos, conocidos como "contaminantes emergentes", pueden actuar como disruptores endocrinos en los seres vivos, además de causar diversos problemas ambientales (Hansen et al., 1998; Tyler et al., 2005). Por ello, ya que las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales no son capaces de eliminarlos por completo se debe estudiar la implementación de un tratamiento terciario.

En los últimos años se han realizado estudios que demuestran que tratamientos terciarios químicos de oxidación con ozono, así como diversos procesos avanzados de oxidación alcanzan un mayor grado de eliminación de este tipo de contaminantes. (Klavarioti et al., 2009)

El presente trabajo aborda el estudio de la degradación de una mezcla de nueve compuestos farmacéuticos de distinta naturaleza: antibióticos, antiinflamatorios, betabloqueantes,

DEGRADACIÓN DE DIVERSOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE TRATAMIENTO SECUENCIAL BIOLÓGICO-QUÍMICO.

A. Espejo^{1*}, J.F. García-Araya¹, F.J. Beltrán¹, A. M. Ama², D.H. Quñones¹ y J.J.P. Sagasti¹

¹ Dpto. de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas, s/n 06006 – Badajoz, Badajoz.

² Dpto. de Ingeniería Textil y Papelera, Esc. Politécn. Superior de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia, Plaza de Ferrándiz y Carbonell s/n, 03801 – Alcoy, Alicante.

*aespejo@unex.es

INTRODUCCIÓN

Los fármacos utilizados para tratar multitud de dolencias y enfermedades no son totalmente metabolizados por el organismo con lo cual, parte de estos mismos y sus metabolitos son excretados incorporándose a las aguas residuales tanto por esta vía como por otras (Plavatt et al., 2009).

Debido a los avances en las técnicas analíticas, se ha detectado la presencia de estos compuestos orgánicos en muy bajas concentraciones en el agua (Fatta et al., 2007). Algunos de estos compuestos, conocidos como "contaminantes emergentes" (CEs), pueden actuar como disruptores endocrinos en los seres vivos, además de causar diversos problemas ambientales (Hansen et al., 1998; Tyler et al., 2005). Por otro lado, como las EDARs convencionales no son capaces de eliminarlos por completo se debe estudiar la implementación de un tratamiento terciario.

El presente trabajo aborda el estudio de la degradación de una mezcla de nueve compuestos farmacéuticos de distintos tipos: antibióticos, antiinflamatorios, betabloqueantes, estimulantes, etc. Los CEs seleccionados fueron acetaminofeno (AAF), anfiprina (ANF), cafeína (CAF), carbamazepina (CARB), diclofenaco (DIC), hidroclorotiazida (HCTZ), ketorolaco (KET), metoprolol (MET) y sulfametoxazol (SLFM) y fueron añadidos al agua residual urbana procedente de la EDAR de Badajoz en una concentración conocida (0,200 mg L⁻¹). Esta agua fue sometida a un tratamiento secundario convencional de tipo biológico aerobio mediante lodos activos seguido de un tratamiento terciario de tipo químico. Los tratamientos terciarios estudiados fueron ozonación, fotólisis con luz negra, fotocatalisis homogénea (catalizador de Fe²⁺) y heterogénea (catalizador de Fe₃O₄), ozonación fotocatalítica y ozonación fotocatalítica (empleando los mismos catalizadores de hierro).

MATERIALES Y MÉTODOS

Las reacciones de tratamiento biológico se llevaron a cabo en discontinuo en un reactor de carga peralépidico con un volumen total de 30 L, con una concentración inicial de lodos de 1,5 g L⁻¹, dotado de un sistema de atracción a través de difusores porosos colocados en el fondo del reactor (Fig. 1).

La instalación experimental para los tratamientos químicos se muestra en la Figura 2. Para estos experimentos se utilizó un reactor cilíndrico de vidrio borosilicado de 1L de capacidad. Los tratamientos de ozonación se llevaron a cabo con una concentración inicial de gas a la entrada de 13 mg L⁻¹ y un caudal de 25 L min⁻¹ siguiendo con el tiempo la concentración de ozono disuelto, así como las concentraciones de gas a la entrada y a la salida. Para la emisión de radiación se utilizaron lámparas de luz negra (365 nm).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizaron una serie de reacciones biológicas con distintos tiempos de retención hidráulica para observar la degradación que se produce de los compuestos a estudiar mediante el tratamiento con lodos activos.

En la Figura 3 se aprecia un ejemplo de cómo la concentración de los compuestos estudiados permanece constante durante el tratamiento biológico, a excepción del acetaminofeno, cafeína y metoprolol, donde se muestra una disminución significativa de la concentración de dichos compuestos. En el caso del acetaminofeno llega incluso a eliminarse por completo (no detectado mediante HPLC) después de 7-10 h de reacción.

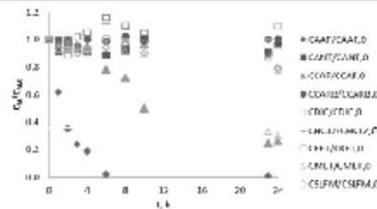


Figure 3.- Tratamiento biológico. Degradación de compuestos tras 24 h de reacción.

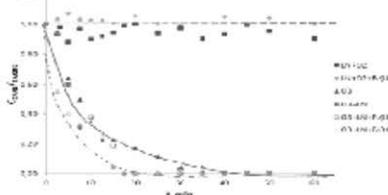


Figure 4.- Degradación de carbamazepina en los distintos sistemas terciarios aplicados después del tratamiento biológico.

REFERENCIAS

1. Barón R, Pedraza D, Laffite J and Cardón J (2010). *Water Res.*, 44(5), 819-824.
2. Byrne D (2001). *Water Res.*, 35(10), 2520-2530.
3. Drost G, Bellóni L, Bernasconi L, Capodaglio R, Fogli M P and Pera G (2008). *J Clean Tech Biotechnol*, 9(5), 1688-1690.
4. Fatta G, Haddad A, Antikarov A. and Nalla S (2007). *TAC*, 30(5), 519-529.
5. Hansen PD, Diaz R, Hadd R, Mera S, Florig J, Bollerker B and Boller C (1998). *TAC*, 17(5), 448-451.
6. Stowatz M, Winkler M, D. and Kuesters D (2008). *Environ. Toxicol.*, 19 (2), 452-477.
7. Molln L, Furlong K, Rose R. and Penland M (2008). *Sci Total Environ*, 397(1), 130-139.
8. Tyler G.R., Cross C., Rice R., Bawa R.M., Rose J. and Rice C.K. (2005). *Environ. Sci. Technol.*, 39(9), 3903-3907.
9. Van de Walle P.M., Kuster G.J., Van Wieringen J.B. and Verheug J.P.M. (2011). *Water Sci. Technol.*, 64(1), 83-91.

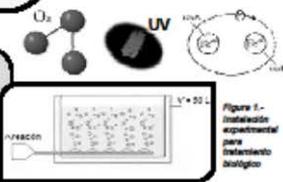


Figure 1.- Instalación experimental para tratamiento biológico.

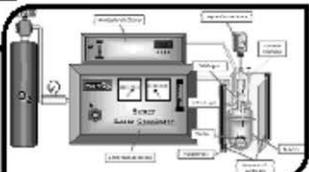


Figure 2.- Instalación experimental para tratamiento químico.

La desaparición de los compuestos farmacéuticos del agua residual puede deberse tanto a una vía biológica (oxidación biológica) como a una vía física (adsorción en lodos activos). Según diversos estudios (Byrne, 2001; Barret et al., 2010; Dionisi et al., 2006), estos compuestos se adsorben en los lodos activos debiéndose la degradación observada prácticamente a la vía física.

También se observó que la DQO se eliminaba, aproximadamente, en un 60% a las 4h, mientras que el COT se eliminaba más lentamente alcanzando un máximo de mineralización del 60% en 20h de reacción.

Tras el tratamiento biológico, el agua residual fue sometida a diversos tratamientos químicos o fotoquímicos durante una hora. En la Figura 4 se muestran los resultados obtenidos para los distintos sistemas aplicados en el caso de la carbamazepina, lo cuales pueden extenderse al resto de compuestos. Puede observarse que las reacciones de fotólisis y oxidación fotocatalítica en presencia y ausencia de catalizador no eliminan la carbamazepina, ya que éste compuesto no absorbe radiación a la longitud de onda emitida por las lámparas de luz negra (similares resultados se obtuvieron con los otros compuestos). Sin embargo, la ozonación sencilla o combinada con radiación UVa en presencia y ausencia de catalizadores de hierro condujo a la eliminación completa de estos compuestos (en el caso de la carbamazepina, después de entre 20 y 45 minutos de tratamiento según el proceso de ozonación aplicado).

CONCLUSIONES

La mayoría de los compuestos tratados no se eliminan mediante tratamiento biológico aerobio convencional, solo en algunos casos se observan reducciones probablemente debidas a un proceso de adsorción sobre los lodos aplicados. La DQO y el COT se reducen en un 60% después de 4 y 20 horas de tratamiento biológico, respectivamente. El posterior tratamiento químico o fotoquímico es efectivo cuando se aplica un proceso de ozonación en presencia de luz (UVa) siendo la aportación del catalizador despreciable.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la DGICYT del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y a los fondos FEDER la ayuda económica recibida a través del proyecto CTQ2009-13489-C05-05/PPQ. También, A. Espejo agradece a la Consejería de Empleo, Empresa e Innovación del Gobierno de Extremadura, y al Fondo Social Europeo por su financiación a través de una beca FPI. D. Quñones agradece la concesión de una beca FPI del MINECO.



Total Mineralization of Wastewater from Pharmaceutical Industry Containing Chloride Ions by UV Photolysis of H_2O_2

P 127

J.M. Montenegro¹, A. Guada¹, J. Sancho¹¹ IMAIS group, Department of Chemical Engineering, INCI, University of Castile-La Mancha, Avenida Cervantes s/n, 13071 Ciudad Real, Spain, jmontenegro@uclm.es

Pharmaceutical Wastewaters



Mineralization of pharmaceutical wastewaters containing chloride ions under a H_2O_2/UV system has been studied according with two different operation conditions: i) initial addition of all reagents and ii) continuous dosage of H_2O_2 to the system. The addition of Fe^{2+} to the UV/H_2O_2 system do not improve the degradation efficiency due to inhibition of the photo-Fenton reaction, at acid pH, in the presence of chloride ions. The increase of pH from 2 to 7 increased the mineralization degree since more $\cdot OH$ radicals could be generated by H_2O_2 decomposition reaction. Continuous addition of hydrogen peroxide (2.5 ml/h) results in a faster mineralization (100% mineralization degree in 90 minutes) and reduce by 5 the consumption of this reagent when compared with the optimal test performed with an unique addition of H_2O_2 at the beginning of the reaction (100% TOC removal in 120 min).

Main short live species involved on the removal of different water emerging contaminants with the $TiO_2/UV/A$ oxidation system

P 128

A. Espejo, F.M. Rodríguez, A. Ruiz, F. Bellón

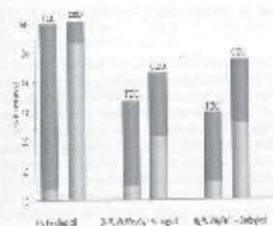
¹ Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avda Elvas s/n, 06006 Badajoz, Spain, aespejo@unex.es

With the use of different scavenger substances, main short live responsible species for the photo-catalytic degradation ($TiO_2/UV/A$ system) of some emerging contaminants (10 spp), ECs, in water at pH 7 have been determined. At the experimental conditions applied, $\cdot OH$ in bulk water are main species to degrade antibiotics, acetaminophen, carbamazepine, hydrochlorothiazide, metoprolol and sulfamethoxazole, while removal of acetaminophen and acetaminophen is due to both $\cdot OH$ and 1O_2 with similar influence. Presence of Fe^{2+} yields an excess of diatomic oxygen rate and accumulation of H_2O_2 in water due to the formation of a photolabile intermediate, responsible for both effects. Presence of PO_4^{3-} favors diatomic removal through a reactive mechanism where the formation of the photolabile compound hardly takes place.

Application of A Sequential Chemical-Biological Treatment To Remove Some Emerging Contaminants From Urban Wastewater

P 129

A. Espejo, A. Aguilera, F.J. Bellón, J.J.P. Sogasíl, J.F. García-Ariza

¹ Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avda Elvas s/n, 06006 Badajoz, Spain, aespejo@unex.es

Removal of nine pharmaceutical compounds: acetaminophen, salicylic acid, carbamazepine, diclofenac, hydrochlorothiazide, ketorolac, metoprolol and sulfamethoxazole, spiked in a primary sedimentation effluent of a municipal wastewater has been studied with sequential ozone advanced oxidation-activated biological treatments. Ozone, UV-A black light and Fe^{2+} or F_2O_2 constituted the chemical systems. With the application of ozone processes, the nine pharmaceuticals studied were completely eliminated, however, a low percentage of mineralization (measured as TOC removal) was reached in 1 hour reaction. During the biological treatment, about 50% TOC reduction after 3 hours treatment was observed when ozone was previously used. About 30 and 25% TOC reductions were achieved after 7 hours biological treatment when the wastewater was pretreated by Fe^{2+} and F_2O_2 photocatalytic oxidation, respectively. Ozoneation alone was then the most advanced process in a pretreatment stage because, not only it allowed the highest mineralization but also a 115% increase of biodegradability.

APPLICATION OF A SEQUENTIAL CHEMICAL-BIOLOGICAL TREATMENT TO REMOVE SOME EMERGING CONTAMINANTS FROM URBAN WASTEWATER

A. Espejo*, A. Aguilaco, F.J. Beltrán, J.J.P. Sagasti, J.F. García-Araya

Dpto. de Ingeniería Química y Química Física. Universidad de Extremadura. Avda. de Elvas, s/n 06006 – Badajoz. Spain
aespejo@unex.es

INTRODUCTION

In the last two decades a series of compounds, called "emerging contaminants" (ECs) have been identified in waters and studies on their removal are between the lines of priority research for environmental organizations (OMS, USEPA, and the European Commission). The list of ECs contains an extensive variety of products used on a daily basis with both domestic and industrial applications (pharmaceuticals, pesticides, hormones, beauty products...) [1]. Numerous studies indicate that biological processes do not allow the removal of these compounds because they are toxic or resistant to this treatment [2]. Accordingly, tertiary treatment technologies are recommended for this purpose. Advanced Oxidation Processes (AOPs) have already been reported as the most appropriate ones for the removal of toxic or non-biodegradable substances. However, chemical oxidation for complete mineralization is usually expensive as a consequence of the consumption of energy (ozone, radiation) and chemical reagents (H_2O_2 , catalysts). Thus, an appropriate choice is to apply a chemical oxidation process in a pretreatment stage to convert the initially persistent organic compounds into more biodegradable intermediates, which would then be treated in a biological oxidation process [3].

Thus, in this work, an urban wastewater doped with nine ECs (acetaminophen -AAF-, aniprylone -ANT-, caffeine -CAF-, carbamazepine -CRB-, diclofenac -DCF-, hydrochlorothiazide -HCT-, ketorolac -KET-, meloxicam -MET- and sulfamethoxazole -SMX-) has been chemically and biologically treated in two sequential steps with different AOPs and activated sludge, respectively. Ozone alone (O_3) and combined with UVA radiation and two iron catalysts ($O_3/UV/Fe^{2+}$, $O_3/UV/Fe_3O_4$, photocatalytic ozonation) have been the AOPs applied and activated sludge was from a secondary biological treatment of an urban wastewater treatment plant.

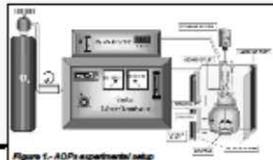


Figure 1. AOPs experimental setup

MATERIALS & METHODS

AOPs were applied using a 5 L spherical borosilicate glass reactor, provided with gas inlet (through a diffuser placed at the bottom of the reactor) and outlet, mechanical stirring and sampling port. Ozonation experiments were carried out with an ozone-oxygen gas mixture flow of 1.5 L min⁻¹, using a Sarsa Ozone Generator. In experiments requiring UVA light, the aqueous solution was irradiated with two 15 W tubular black light lamps (HQPower™ Lamp 15TBL) emitting, mainly at 365 nm, an incident flux of radiation of 2.36·10⁻⁶ Einstein·m⁻²·s⁻¹ (Fig. 1).

Aerobic biological oxidation experiments were carried out in batch mode in a 5 L cylindrical tank provided with mechanical stirring and aerated through a diffuser to reach 3.0 mg O₂·L⁻¹ (see Fig. 2). The reactor was charged with the effluent from the corresponding AOP applied previously and with 1.5 mg L⁻¹ of activated sludge expressed as Mixed Liquor Volatile Suspended Solids (MLVSS).

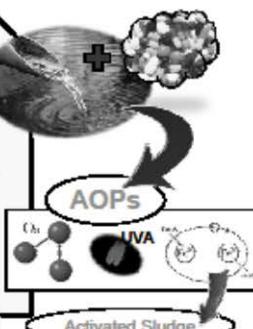


Figure 2. Biological treated experimental setup

RESULTS & DISCUSSION

A series of radiation-oxidation experiments of the spiked wastewater was carried out, if specific EC removal is considered, when ozonation and photocatalytic ozonation processes are applied, concentrations below the detection limit of the HPLC method applied (2 µg L⁻¹) was achieved in 1 h reaction. Direct photolysis of any of the 9 compounds did not lead to positive results since these compounds do not absorb radiation in the wavelength emitted by the UVA lamp used.

Figs. 3 and 4 show, as examples, the time concentration profiles of AAF and HCT from ozonation and photocatalytic ozonation runs.

As observed from Fig. 3, there are no significant differences in the AAF removal rates with any O₃ process applied (similar results were obtained in the case of ANT, CRB, DCF, KET and SMX). For these ozonation systems results suggest that direct ozonation is the main removal mechanism of these ECs. However, there are differences in the removal rates from the study ozone processes for CAF, HCT and MET removal. In these cases indirect oxidation due to hydroxyl radicals seems to be the main mechanism of oxidation which would support the fact that the photocatalytic ozonation system leads to the highest removal rate.

As far as mineralization was concerned, O₃, O₃/UV/Fe₃O₄ and O₃/UV/Fe²⁺ systems were observed to lead only to 3.4, 4.3 and 8% mineralization in 1 hour, respectively. On the contrary, COD degradation percentages were higher. Specifically, about 53, 21 and 28% COD reductions were achieved when O₃, O₃/UV/Fe₃O₄ and O₃/UV/Fe²⁺ were applied, respectively.

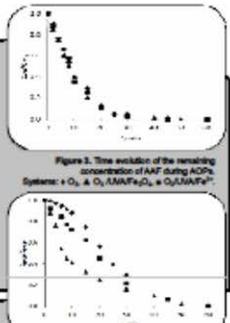


Figure 3. Time evolution of the remaining concentration of AAF during AOPs. System: + O₃, + O₃/UV/Fe₃O₄, + O₃/UV/Fe²⁺.

Figure 4. Time evolution of the remaining concentration of HCT during AOPs. System: + O₃, + O₃/UV/Fe₃O₄, + O₃/UV/Fe²⁺.

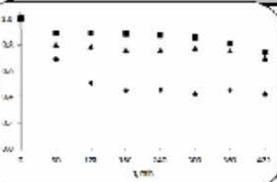


Figure 5. Changes of TOC with time during biological oxidation of chemically treated urban wastewater. System: + O₃, + O₃/UV/Fe₃O₄, + O₃/UV/Fe²⁺.

Table 1. BOD₅, COD and biodegradability as BOD₅/COD for the primary wastewater effluent and after the chemical and biological treatment.

System	BOD ₅	COD	BOD ₅ /COD
Primary wastewater with ECs	90	228	0.40
O ₃ *	93	207	0.45
O ₃ /UV/Fe ₃ O ₄ **	77	180	0.43
O ₃ /UV/Fe ²⁺ **	70	170	0.41
Biological treatment after O ₃ *	40	90	0.44
Biological treatment after O ₃ /UV/Fe ₃ O ₄ **	38	130	0.29
Biological treatment after O ₃ /UV/Fe ²⁺ **	35	122	0.29

*O₃ (3 mg L⁻¹) for BOD₅ and COD. **O₃ (3 mg L⁻¹) after 1 h treatment. *Conditions as in Fig. 3 after 7 hours treatment.

BIOLOGICAL TREATMENT

In a second step, a biological treatment was applied to the chemically treated urban wastewater. In Fig. 5, the changes observed on TOC with time corresponding to the biological process are shown.

As shown from Fig. 5, about 58% TOC reduction after 3 h treatment was reached when ozone was previously used, while about 30 and 25% TOC reductions were achieved after 7 h biological treatment when the wastewater was pretreated by Fe₃O₄ and Fe²⁺ photocatalytic ozonation, respectively. COD also showed similar results. These results may be explained using the ratio between BOD₅ and COD that is often defined as a biodegradability of the wastewater. Here, in this work this parameter has been measured at the start and end of the chemical and biological experiments. The results are shown in Table 1.

As it can be seen from Table 1 when photocatalytic processes are applied a slight increase in the biodegradability of treated wastewater was observed compared to that of the primary wastewater, while a 115% increase of this parameter is reached after the single ozonation process.

CONCLUSIONS

Application of any ozone process removes the remaining pharmaceuticals in less than 60 minutes. Ozonation alone is the most recommended process in a pretreatment stage because it increases the biodegradability of an urban wastewater once spiked with the nine ECs studied, and it allows a higher percentage of mineralization compared to wastewater pretreated by Fe₃O₄ and Fe²⁺ photocatalytic ozonation.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors thank the Spanish CICYT and FEDER funds for the economic support through project CTQ2012-30783-CB-I1. Also, the Spanish Research Council of the Empleo, Ingresos e Innovación of Gobierno de Extremadura and European Social Fund for providing her a FPI grant.

REFERENCES

- [1] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. West, Environmental Science and Technology, 38 (2004) 6946.
- [2] S.K. Bhatia, H.H. Kim, J.E. Oz, W. Science of the Total Environment, 408 (2011) 426.
- [3] A. Jallo, M. Gosa, A. Ghazvini, R. Caspades-Sancho, F. Ventura, M. Paricio, et al. Water Research, 45 (2011) 1195.
- [4] I. Oller, S. Malos, J.A. Sánchez-Pérez, Science of the Total Environment, 408 (2010) 4141.



Total Mineralization of Wastewater from Pharmaceutical Industry Containing Chloride Ions by UV Photolysis of H_2O_2

P127

J.M. Montenegro¹, A. Juarán¹, J. Saborido¹

¹ IMAIS group, Department of Chemical Engineering, INET, University of Cadiz, La Marcha, Avenida García José Gálvez, 13071 Ciudad Real, Spain, jmontenegro@ucad.es

Pharmaceutical Wastewaters



Mineralization of pharmaceutical wastewater containing chloride ions under a H_2O_2 /UV system has been studied according with four different operational conditions: i) initial addition of all reagents and ii) continuous dosage of H_2O_2 to the system. The addition of Fe^{2+} to the UV reactor system do not improve the degradation efficiency due to inhibition of the photo-Fenton reaction, at acid pH, in the presence of chloride ions. The increase of pH from 2 to 7 increased the mineralization degree than more Cl^- is added, which could be generated by HOO^{\cdot} decarboxylation reaction. Continous addition of hydrogen peroxide (2.0 ml/h) results in a faster mineralization (100% mineralization degree in 90 minutes) and reduces by 5 the consumption of this reagent when compared with the optimal test performed with an unique addition of H_2O_2 at the beginning of the reaction (100% TOC removal in 120 min).

Main short live species involved on the removal of different water emerging contaminants with the TiO_2 /UVA oxidation system

P128

A. Espeso¹, J. Aguilera, A. Ruiz, J. Delgado

¹ Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avda. Elvas S/N 06205 Badajoz, Spain, aespeso@unex.es



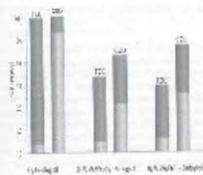
With the use of different scavenger substances, main short live responsible species for the photochemical degradation (TiO_2 /UVA system) of some emerging contaminants (1,2,4-Trichlorobenzene, EOs) in water at pH 7 have been determined. At the experimental conditions applied, HO^{\cdot} in bulk water are main species to degrade antibiotics, acetaminophen, carbamazepine, hydrochlorothiazide, metoprolol and sirtimethozol, while removal of acetaminophen and acetololol is due to both HO^{\cdot} and H_2O_2 with similar rate. Presence of Fe^{2+} yields an increase of dicarboxylic species rate and accumulation of H_2O_2 in water due to the formation of a phototoxic intermediate, responsible of both effects, that also increases. Presence of Fe^{2+} favors dicarboxylic removal through a redox mechanism where the fast attack of the phototoxic intermediate hardly takes place.

Application of A Sequential Chemical-Biological Treatment To Remove Some Emerging Contaminants From Urban Wastewater

P129

A. Espeso¹, J. Aguilera, J. Delgado, J.P. Saborido, J.F. González-Avilés

¹ Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avda. Elvas S/N 06205 Badajoz, Spain, aespeso@unex.es



Removal of nine pharmaceutical compounds (acetaminophen, sirtimethozol, acetololol, acetaminophen, carbamazepine, diclofenac, hydrochlorothiazide, ketoprofen, metoprolol, and sirtimethozol), spiked in a effluent effluents of a municipal wastewater has been studied with sequential using advanced oxidation- aerobic biological treatments. Ozone, UVA, H₂O₂ and Fe^{2+} or Fe^{3+} constitute the chemical systems. With the application of ozone processes, the nine pharmaceuticals studied were completely eliminated, however, a low percentage of mineralization (measured as TOC removal) was reached in 1 hour reaction. During the biological treatment, total TOC removal after 3 hours treatment, was observed when ozone was previously used. About 30 and 85% TOC reduction were achieved after 7 days biological treatment when the wastewater was pre-treated by Fe^{2+} and Fe^{3+} photochemical oxidation, respectively. Ozoneation alone was then the most advanced process in a pre-treatment stage because not only it allowed the highest mineralization but also a 115% increase of biodegradability.

environments.

MO063 The Polychaete *Diopatra neapolitana* exposed to paracetamol: the use of the tissue regenerative capacity as a biomarker R. Freitas, Biology; D. Coelho, Universidade de Aveiro / Departamento de Biologia and CESAM; A. Pires, Universidade de Aveiro / Biologia; A. M. Soares, Universidade de Aveiro / Department of Biology and CESAM; E. Figueira, B. Nunes, CESAM University of Aveiro. Nowadays, there is an increasing concern about the large number of compounds present in the aquatic ecosystem, and the putative toxicological effects that may derive from their presence. Among these compounds one can find pharmaceutical drugs, which are continuously released into the wild by human activities. Although an increasing amount of data has been published on the occurrence of pharmaceuticals in the environment, a similar trend was not observed in terms of studies reporting and characterizing the potential deleterious effects of these compounds on non-target aquatic organisms, and information on their toxic effects in organisms other than human is still scarce. This is particularly true regarding the absence of data about physiological alterations undergone by polychaetes affected by this type of compounds. Essentially due to their life-history characteristics, as well as their relatively rapid response to pollution, several studies have been using polychaetes as sentinel species for anthropogenic (e.g. organic and inorganic contamination) and natural stresses (namely salinity alterations). Thus, in this study, the effects of the drug paracetamol were studied in the polychaete *Diopatra neapolitana*, using the tissue regenerative capacity as a biomarker. The results obtained revealed that individuals submitted to an induced lesion and exposed to the higher tested concentrations exhibited significantly lower capacity to regenerate their body, in comparison with control organisms or even animals exposed to environmentally (lower) relevant concentrations. This study evidenced that paracetamol can significantly induce physiological alterations in *D. neapolitana*, resulting in overall diminished tissue regenerative capacity, which is of extreme significance for a species with high ecological and economic relevance. Additionally, this study validates the use of *D. neapolitana* as a test organism in laboratory-based bioassays, but also as an adequate sentinel species to assess ecotoxicological effects of pharmaceutical drugs. **Keywords:** Polychaetes, body regeneration, biomarker, pharmaceutical drugs

MO064 Antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in *Daphnia magna* exposed to an effluent spiked with pharmaceuticals and under single ozonation. A.O. Jiménez, Unidad de Toxicología Departamento de Sanidad Animal; S. Novais, Polytechnic Institute of Leiria and University of Aveiro / ESTM GIRM PIL and Department of Biology CESAM University of Aveiro; F. Beltrán, A. Espejo, University of Extremadura / Departamento de Ingeniería Química y Química Física; C. Gravato, University of Porto / Laboratory of Ecotoxicology; M. Lemos, Polytechnic Institute of Leiria and University of Aveiro / ESTM GIRM PIL and Department of Biology CESAM University of Aveiro. Application of Advanced oxidation processes used to remove pharmaceuticals from wastewater generates reactive oxygen species (ROS) that may reach superficial waters through discharges of effluents from sewage treatment plants. The main aim of this study was to clarify how if increased levels of ROS produced after application of a single ozonation treatment of a real effluent would induce changes in the antioxidant enzymatic activities superoxide dismutase and catalase, that protect tissues against superoxide anion (O⁻) and hydrogen peroxide (H₂O₂) radicals respectively, and the level of oxidative damage (level of lipid peroxidation) in *D. magna*. Firstly, the wastewater was spiked with 9 selected pharmaceuticals (acetaminophen, antipyrine, caffeine, carbamazepine, diclofenac, hydrochlorothiazide, ketorolac, metoprolol and sulfamethoxazole at 200 µg/L each) and then a single ozonation treatment was applied. Oxidative stress biomarkers were studied after an acute exposure period of 48 h to this treated effluent. The most marked change observed was an increase in the activity of SOD in daphnids that could be considered as a response to cope with increased levels of oxyradicals (O⁻) produced during the single ozonation treatment of the spiked effluent.

Acknowledgments: Spanish CICYT, European Feder (Project CTQ2012/35789/C02/01), "Consejería de Empleo, Empresa e Innovación. Gobierno de Extremadura" and the Feder funds for the economic support.

MO065 Interaction between an emergent contaminant and variations in abiotic conditions; the role of salinity in the modulation of the ecotoxicological response of paracetamol B. Correia, CESAM University of Aveiro; R. Freitas, Biology; C.V. Silva; A.M. Soares, Universidade de Aveiro / Department of Biology and CESAM; E. Figueira, B. Nunes, CESAM University of Aveiro. A large body of evidence has emerged, showing the contamination of aquatic environments by pharmaceuticals, due to their common usage and release at wastewater treatment plants and, consequently, into aquatic ecosystems. The biological activity of pharmaceuticals is an important parameter to be considered when evaluating its toxicological impact on aquatic organisms, since many species have similar pharmacological targets to those of humans. Paracetamol has analgesic and antipyretic properties being one of the most used and detected drugs in aquatic environments, with several studies reporting its toxicity towards a significant number of aquatic organisms. The ecotoxicological responses elicited by anthropogenic chemicals can be influenced by a number of abiotic variables, including those that may vary due to global changes. Among these, and with particular emphasis in estuarine environments, one can find salinity. In order to characterize the toxic response caused by paracetamol, the present work assessed the levels of the antioxidant defence system of the clam *Venerupis philippinarum*, including the activities of GSTs isoenzymes, catalase, superoxide dismutase, and glutathione reductase, oxidative damage (lipoperoxidation); antioxidant balance (GSH/GSSG), under different salinity conditions. Animals were collected from the wild (Ria de Aveiro lagoon, Portugal), and acutely (96h) exposed to ecologically relevant paracetamol levels (0.05; 0.5; 5mg/L), under three distinct salinity values (14, 28 and 35 psu) simulating extreme and actual conditions already reported in the area of collection. The results demonstrated an oxidative effect, significant for the tested parameters. The biological response towards exposure to paracetamol was particularly evident in terms of superoxide dismutase (SOD) activity, with significant increases for some of the paracetamol treatments. Furthermore, significant increases were also observed for the biomarkers catalase and glutathione reductase, but only for one salinity level. The ratio of reduced and oxidized glutathione (GSH/GSSG) was dramatically affected by paracetamol, with opposite effects under salinities of 14 and 28 psu. It is possible to conclude that water salinity strongly influenced the response of the clams to different paracetamol concentrations, showing the importance of studying physiological traits under realistic test conditions, which are likely to vary in great extent as a result of climate change.

MO066 Effects of ibuprofen and carbamazepine on Na⁺/K⁺-ATPase system in *Solea senegalensis* acclimated at two temperatures A. González-Mira, Universitat de València / Departamento Biología Funcional y Antropología Física; F. Hontoria, IATS-CSIC / Instituto de Acuicultura de Torre de la Sal Dpt Biología Cultivo y Patología de especies Marinas; A. Torreblanca, University of Valencia / Department of Animal Biology; M. Solé, Consejo. I. Yáñez, Spanish Research Council (CSIC) / Biology culture and pathology of marine species. The first responses that occur when an animal face changes in environmental conditions are alterations at the molecular level. These responses typically include changes in gene expression and protein abundance that may lead to changes in enzyme activities. Pharmaceuticals can reach all kind of water bodies, including those of estuarine and marine coastal areas. Seasonal and climate driven temperature variations may affect fish physiology at different biological levels. *Solea senegalensis* (Senegalese sole) is a marine teleost that inhabits coastal and estuarine waters. In order to determine how temperature of acclimation can modulate the effect of some pharmaceuticals on the osmoregulation mechanisms in sole Na⁺/K⁺-ATPase alpha 1a1a and 1a1b subunits gene expression and Na⁺/K⁺-ATPase enzymatic activities were determined in different



UNIÓN EUROPEA

Fondo Social Europeo

Una manera de hacer Europa

GOBIERNO DE EXTREMADURA