

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA**  
**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**



**UNIVERSIDAD  
POLITECNICA  
DE VALENCIA**

**APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS SOLAR A pH NEUTRO PARA  
LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES QUÍMICOS Y  
BIOLÓGICOS**

**TESIS DOCTORAL**

**Autor: Antonio Bernabeu García**

**Directores de Tesis: Dra. Ana María Amat Payá (U. P. V.)**

**Dr. Rafael Vicente Candela (U. P. V.)**

**Septiembre 2012**



<b>ÍNDICE</b>	<b>3</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>7</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>9</b>
<b>RESUM</b>	<b>11</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>13</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>15</b>
1.1. RECURSOS HÍDRICOS	17
1.2. CONTAMINACIÓN DEL MEDIO NATURAL	18
1.3. CONTAMINANTES EMERGENTES	22
1.4. MEJILLÓN CEBRA ( <i>Dreissena polymorpha</i> )	34
1.5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOPs)	47
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>65</b>
<b>3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>71</b>
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>75</b>
4.1. REACTIVOS Y MATERIAL	77
4.2. EQUIPOS DE ANÁLISIS	84
4.3. REACTORES SOLARES	92
4.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS	98
4.5. TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EMERGENTES	108
4.5.1. PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO <sub>2</sub> ) PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES	108
4.5.2. ESTUDIO DE LOS POSIBLES COMPLEJANTES DEL HIERRO	109
4.5.3. TRATAMIENTOS FOTO-FENTON DE MEZCLAS DE CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)	112
4.5.4. ELIMIINACIÓN DE TRAZAS DE CONTAMINANTES EMERGENTES	118
4.5.5. DETECCIÓN DEL RADICAL HIDROXILO EN EL PROCESO FOTO-FENTON	119

4.6.	REACCIONES FOTOCATALÍTICAS APLICADAS A LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA	120
4.6.1.	PRUEBAS PRELIMINARES	120
4.6.2.	CONTROL DE LA TEMPERATURA	124
4.6.3.	PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO <sub>2</sub> ) APLICADOS A LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA	124
4.6.4.	INFLUENCIA DEL pH	125
4.6.5.	TRATAMIENTO DE LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA EN PLANTA PILOTO	126
5.	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>129</b>
5.1.	ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES	131
5.1.1.	APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO <sub>2</sub> )	131
5.1.2.	ESTUDIO DE LOS POSIBLES COMPLEJANTES DEL HIERRO	143
5.1.3.	APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON A pH NEUTRO (5 mg/L CE)	148
5.1.4.	APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON A pH NEUTRO (0.05 mg/L CE)	191
5.1.5.	APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON A pH NEUTRO (0.01 mg/L CE)	198
5.1.6.	ELIMINACIÓN DE TRAZAS DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN PLANTA DE EDAR	203
5.1.7.	ESTUDIO DEL POSIBLE MECANISMO DE REACCIÓN	211
5.2.	ELIMINACIÓN DE LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA ( <i>Dreissena polymorpha</i> )	215
5.2.1.	ESTUDIOS PRELIMINARES PARA LA UTILIZACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON A pH NEUTRO	215
5.2.2.	IDENTIFICACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA ( <i>Dreissena polymorpha</i> )	221
5.2.3.	TRATAMIENTOS: ESCALA DE LABORATORIO	222
5.2.4.	ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ELIMINACIÓN DE LARVAS	234
5.2.5.	EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LOS TRATAMIENTOS INICIALES	235

5.2.6. TRATAMIENTO FOTO-FENTON EN PLANTA PILOTO	238
6. <u>CONCLUSIONES</u>	<u>241</u>
7. <u>APORTACIONES DE LA TESIS</u>	<u>249</u>
8. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>259</u>
9. <u>APÉNDICES</u>	<u>309</u>
9.1. INDICE DE TABLAS	311
9.2. INDICE DE FIGURAS	315



## **AGRADECIMIENTOS**

A mis directores de Tesis Dra D<sup>a</sup> Ana M<sup>a</sup> Amat Payá y Dr. D. Rafael Vicente Candela, por su ayuda y dedicación durante estos años de trabajo de investigación y redacción de la Tesis.

A la empresa Red Control S.L. y a la Universidad de Zaragoza por su colaboración en las diferentes tareas realizadas, así como a Imanol de la empresa Anhidra S.L.

Al Ministerio de Medio Ambiente por la financiación aportada.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera por su ayuda y colaboración: Antonio Arques, Rosa Vercher, Alicia Doménech, Santi Palacios, Juan Soler, Juan Gomis, Julio Sanz, Manolo, Eva y Lucia.

Al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera por permitir realizar los trabajos de investigación en sus instalaciones del Campus de Alcoy.

A mi familia, por su total apoyo durante este tiempo.





## **RESUMEN**

Los estudios realizados en esta Tesis Doctoral se han centrado en la aplicación de los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) en condiciones próximas a la neutralidad para la eliminación de contaminantes químicos (contaminantes emergentes) y biológicos (larvas de mejillón cebra) en aguas naturales, mediante aplicación de procesos de fotocatalisis solar heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y foto-Fenton solar a pH neutro.

Los tratamientos de oxidación aplicados a los contaminantes emergentes se han realizado en simulador solar y en planta piloto y su degradación se ha seguido empleando diversas técnicas analíticas como UHPLC, GC-MS, espectroscopía UV-IR (COD, DQO); además se ha realizado un estudio de la evolución de la toxicidad (*Vibrio fischeri*) durante cada proceso.

Los estudios con  $\text{TiO}_2$  en simulador solar consiguen eliminar la totalidad de los contaminantes en menos de 240 minutos, observándose un aumento de la toxicidad del 50% a los 120 minutos de tratamiento, que prácticamente desaparece al final del proceso; cuando el proceso se escala a planta piloto se aprecia una ralentización en todas las degradaciones justificada por la diferencia entre los espectros (solar y simulador solar) en la región de 280-300 nm.

Del estudio destaca el hecho de que el rendimiento de las reacciones foto-Fenton en medio neutro es aceptable para su aplicación y está muy influenciado por la concentración inicial de los contaminantes y de ácidos húmicos presentes en el medio, ya que se contraponen su función de estabilización del hierro en disolución, el posible efecto de filtro interno y la acción como atrapador de especies activas. Por otra parte, los ensayos toxicológicos muestran fluctuaciones con el tiempo de tratamiento debido a la generación de intermedios de reacción tóxicos, habiéndose identificado los principales mediante GC-MS. Se ha realizado además un estudio mecanístico sobre la participación del radical hidroxilo en el proceso, siendo menor en medio neutro que en medio ácido. El agua de salida de decantador secundario ha sido tratada para la eliminación de trazas de contaminantes emergentes, donde se ha conseguido llegar a concentraciones próximas al límite de detección y desinfectar el efluente mediante la eliminación de bacterias coliformes.

La efectividad de los procesos de fotocatalisis solar en la eliminación de larvas de mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*) se ha evaluado mediante el recuento periódico de larvas por microscopía óptica de luz polarizada. De entre todos los tratamientos realizados, la fotocatalisis solar ( $\text{TiO}_2$ ) y proceso foto-Fenton a pH neutro parecen ser los más adecuados. La fotocatalisis heterogénea tiene el problema añadido de la necesidad de acople de una etapa de decantación, por lo que los procesos foto-Fenton presentan mejores perspectivas; la posibilidad de uso del agua para riego en medio ligeramente ácido (pH=5.5) mejora la efectividad del proceso respecto a las condiciones próximas a la neutralidad. El tratamiento a pH neutro en las aguas del Ebro también se muestra efectivo debido a la presencia de sustancias húmicas naturales capaces de estabilizar la mínima cantidad de hierro necesaria para la fotodegradación. La aplicación a mayor escala (planta piloto) a pH=7 consigue eliminar el 90% de las larvas mediante la dosificación de reactivos ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en 170 minutos de  $t_{30W}$ .



## **RESUM**

Els estudis realitzats en aquesta Tesi Doctoral s'han centrat en l'aplicació de Processos d'Oxidació Avançada (AOPs) amb condicions properes a la neutralitat per a l'eliminació de contaminants químics (contaminants emergents) i biològics (larves de musclo zebra) en aigües naturals per mitjà de l'aplicació de processos de fotocatàlisi solar heterogènia amb  $\text{TiO}_2$  i foto-Fenton solar a pH neutre.

Els tractaments d'oxidació aplicats als contaminants emergents s'han realitzat amb simulador solar i planta pilot i la seva degradació s'ha mesurat mitjançant diverses tècniques analítiques com ara UHPLC, GC-MS, espectroscopia UV-IR (COD, DQO); a més, s'ha realitzat un estudi de l'evolució de la toxicitat (*Vibrio fischeri*) en cada procés.

Els estudis amb  $\text{TiO}_2$  en simulador solar aconseguen eliminar la totalitat dels contaminants en menys de 240 minuts, observant un increment de la toxicitat del 50% als 120 minuts de tractament, que pràcticament desapareix al final del mateix; quan el procés es du a terme en planta pilot, s'aprecia una ralentització en totes les degradacions, que està justificada per la diferència entre els espectres (solar i simulador solar) a la regió de 280-300 nm.

De l'estudi cal destacar, el fet que el rendiment de les reaccions foto-Fenton al mig neutre és acceptable per a la seua aplicació i està molt influenciat per la concentració inicial de contaminants i d'àcids húmics presents en el mitjà, ja que es contraposen la seua funció d'estabilització del ferro en dissolució, el possible efecte de filtre intern i la captació de espècies actives. D'altra banda, els assajos toxicològics mostren fluctuacions amb el temps de tractament a causa de la generació d'intermedis de reacció tòxics, havent-se identificat els principis per mitjà de GC-MS. S'ha realitzat, a més, un estudi mecanístic sobre la participació del radical hidroxil en el procés, sent menor al mig neutre que al mig àcid. L'aigua d'eixida del decantador secundari ha sigut tractada per a l'eliminació de traces de contaminants emergents, on s'ha aconseguit arribar a concentracions properes al límit de detecció i desinfectar l'efluent per mitjà de l'eliminació de bacteris fecals.

L'efectivitat dels processos de fotocatàlisi solar en l'eliminació de larves de musclo zebra (*Dreissena polymorpha*) s'ha avaluat per mitjà del recompte periòdic de larves mitjançant la microscopia òptica de llum polaritzada. De tots els tractaments realitzats, la fotocatàlisi solar ( $\text{TiO}_2$ ) i el procés foto-Fenton a pH neutre semblen ser els més adequats. La fotocatàlisi heterogènia té el problema afegit de la necessitat de connexió amb una etapa de decantació, pel qual els processos foto-Fenton presenten millors perspectives; la possibilitat d'ús de l'aigua per a reg al mig lleugerament àcid (pH=5.5) fa possible un tractament de millora l'efectivitat respecte a les condicions pròximes a la neutralitat. El tractament a pH neutre en les aigües de l'Ebre també es mostra efectiu a causa de la presència de substàncies húmiques naturals en aquestes aigües amb la capacitat d'estabilitzar la mínima quantitat de ferro necessària per a la fotodegradació. L'aplicació a major escala (planta pilot) a pH=7 aconseguen eliminar el 90% de les larves per mitjà de la dosificació de reactius ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en 170 minuts de  $t_{30W}$ .



## **ABSTRACT**

This Doctoral Thesis has been focused on the application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) at circum-neutral conditions for elimination of chemical (emerging pollutants) and biological (zebra mussel larvae) pollutants in natural waters by solar heterogeneous photocatalysis ( $\text{TiO}_2$ ) and photo-Fenton process at neutral pH.

Oxidation treatments applied to emerging pollutants have been made in a solar simulator and pilot plant and their degradation was followed by employing different analytical techniques such as UHPLC, GC-MS, spectroscopy (COD, DQO); moreover, a study of toxicity evolution (*Vibrio fischeri*) has been made during each process.

Titanium dioxide studies in solar simulator are able to remove the totality of pollutants in less than 240 minutes, with an increase of the toxicity to 50% at 120 minutes of the treatment, which practically disappears at the end of treatment. When the process is scaled to pilot plant slower degradations were perceived due to differences between spectrums (solar and solar simulator) in the region of 280-300 nm.

In this work it is important to emphasize that photo-Fenton reactions yield at circum-neutral medium is acceptable for its application and is strongly influenced by initial concentrations of pollutants and humic acids present in the medium, which oppose its function of stabilizing iron in solution, its potential role as internal filter and scavenger action of active species. Moreover, toxicological assays show fluctuations during the treatment time due to a generation of toxic reaction intermediates, having identified the main ones by GC-MS. In addition, a mechanistic study has been made to hydroxyl radical role in the process, being lower in neutral than acid medium. The secondary clarifier effluent has been treated to remove emerging pollutant traces, which have reached to detection limit concentration and disinfection effluent by coliform bacteria removal.

The effectiveness of photocatalytic processes in the elimination of zebra mussel larvae (*Dreissena polymorpha*) has been evaluated by polarized light microscope. Among all the treatments were carried out, the solar photocatalysis treatments ( $\text{TiO}_2$ ) and photo-Fenton process at neutral pH seem to be the most appropriate. The heterogeneous photocatalysis has the added problem due to the need of coupling a clarifier stage, therefore the photo-Fenton processes are those the best prospects; the slightly acid (pH=5.5) offers the possibility of use as irrigation water and makes possible a treatment that improves the effectiveness in relation to neutral conditions. Neutral pH treatments in the Ebro's waters also show effectiveness due to the presence of humic substances, which are capable of stabilizing the necessary minimal quantity of iron for the photodegradation. The pilot plant application at pH=7 with reagents dosification ( $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) produces 90% dead larvae at 170 minutes of  $t_{30W}$ .



## 1.- INTRODUCCIÓN

*“Ciencia es todo aquello sobre lo cual siempre cabe discusión”*

José Ortega y Gasset (1883-1955) *Filósofo y ensayista español.*



## 1.- INTRODUCCIÓN

### 1.1. RECURSOS HÍDRICOS

La presencia de agua en la Tierra es muy importante (71% de la superficie terrestre), ya que es el recurso principal en mares, ríos y lagos, además de constituir parte de los seres vivos que se encuentran en el planeta. Sin embargo, la mayor parte es salada, por lo que solamente el 2,5 % corresponde al agua dulce, de la que dos terceras partes se encuentra inmovilizada (glaciares). El resto de agua disponible se encuentra distribuida de la siguiente forma: América del Norte y Central (15%), América del Sur (26%), Europa (8%), África (11%), Asia (36%), Australia y Oceanía (5%). A pesar de que Asia presenta el mayor porcentaje de disponibilidad de agua, presenta una menor relación recursos hídricos/población, ya que en este continente se encuentra el 60% de la población mundial (UNESCO-WWAP 2003). Estos datos reflejan la importancia que tiene encontrar modos de recuperar el agua contaminada para poder reutilizarla.

El ciclo natural del agua lo constituyen varias etapas, donde la precipitación es fundamental, ya que es la principal fuente de recursos tanto para los ecosistemas como para el consumo humano. Esta etapa hace que el agua sea asimilada por los vegetales y el suelo, posteriormente, volverá a la atmósfera a través del fenómeno denominado evapotranspiración. La gran mayoría de los recursos hídricos son renovables, dependiendo de la disponibilidad de las aguas subterráneas y de las variaciones en los fenómenos de precipitación estacional (UNESCO-WWAP 2003).

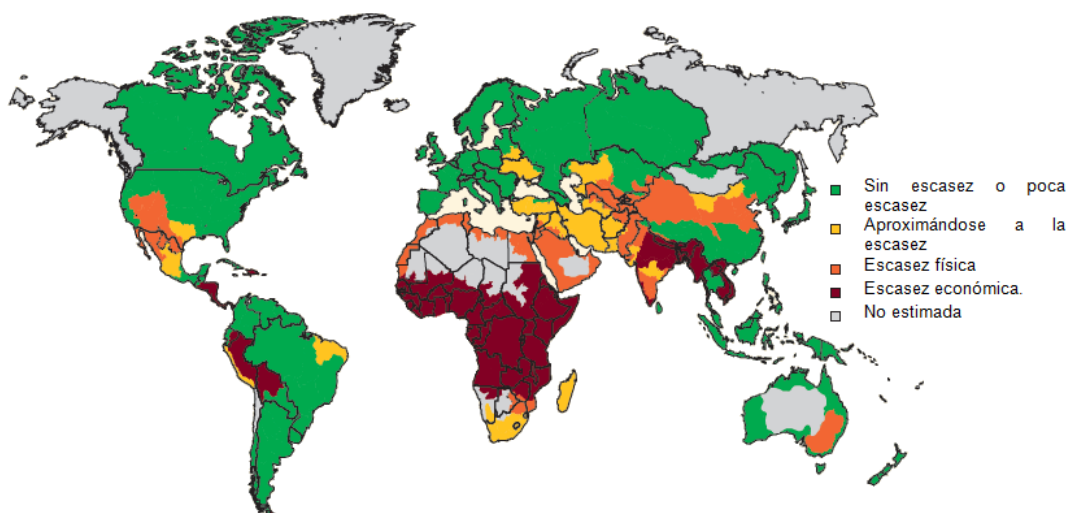


Figura 1.1: Distribución y disponibilidad del agua en el mundo (Fuente: Molden D. 2007)

A nivel global, la escasez de agua está distribuida de forma descompensada (Figura 1.1) y la disponibilidad se encuentra fuertemente influenciada por factores físicos o económicos, de tal forma, que en las zonas con bajos recursos hídricos se generan competencias entre los diferentes sectores como la agricultura, industria y los usos municipales o domésticos. Por una parte, tanto América, Europa, y parte de Asia, son lugares sin escasez o con poca escasez de agua, es decir, presentan recursos hídricos abundantes en función de su utilización; en ellas el porcentaje de agua para el consumo (25%) de la población es extraída mayoritariamente de medios naturales. En cambio, otras zonas se aproximan a la escasez y tienen que extraer un mayor porcentaje de agua de los ríos. Además, en algunas partes de África y Asia, se observa una escasez física, ya que el aprovechamiento de los recursos hídricos llega a sobrepasar los límites sostenibles incluso en zonas donde el agua es abundante, pero donde éstos recursos se consumen en un excesivo desarrollo de infraestructuras hidráulicas (riego), y por lo tanto, no hay agua suficiente para satisfacer la demanda de la población (Molden D. 2007, Adams L. y col. 2009).

La insuficiente inversión en agua y la incapacidad humana para gestionarla hace que el continente africano sea el más perjudicado, ya que el funcionamiento de las instituciones influye en la disponibilidad de este recurso para algunos sectores de la población. Por ello, la falta de infraestructuras y la distribución del agua son los principales factores que influyen en su disponibilidad (Molden D. 2007, Keener S. y col. 2009).

A pesar de las mejoras introducidas en algunas regiones, el desarrollo económico llevado a cabo por la industria y la agricultura, implica actividades que generan ciertos residuos contaminantes. La falta de información en algunos países sobre la gestión de residuos, hace que éstos puedan llegar al medio ambiente, afectando tanto al ecosistema como a la salud pública (UNESCO-WWAP 2009).

## **1.2. CONTAMINACIÓN DEL MEDIO NATURAL**

La presencia de contaminantes en el agua tiene un efecto importante sobre su calidad; se considera contaminante cualquier compuesto químico presente en el medio (metales pesados, nutrientes, grasas,...). Sin embargo, existen otros factores que afectan a la calidad del agua, como son los microorganismos y sedimentos (UNESCO-WWAP 2009).

### **1.2.1. AGENTES QUÍMICOS**

La presencia de compuestos químicos implica ciertos riesgos en el medio acuático, por lo que en el año 2000 se establece la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. En esta directiva, y concretamente, en el artículo 16, quedan reflejadas las estrategias para combatir la contaminación de las aguas, como por ejemplo, la propuesta de controles para la reducción progresiva de vertidos, emisiones y pérdidas de las sustancias, así como la interrupción o la supresión gradual de los vertidos y emisiones. Por otra parte, en el artículo 17 de esta directiva se establecen las estrategias para la prevención y el control de la contaminación de las aguas subterráneas, cuyo principal objetivo será lograr su buen estado químico (Directiva 2000/60/CE).

La gran diversidad de compuestos químicos que pueden ser considerados como residuos se diferencian en cuanto a su aplicación, es decir, al uso que se le da en la vida diaria. Por ello, estos compuestos pueden ser productos de cuidado personal, fármacos, plaguicidas o detergentes, siendo el principal vector de dispersión el agua residual. Sin embargo, estos compuestos también han sido detectados en aguas superficiales y subterráneas, y en algunos casos en el agua potable (Benotti M.J. y col. 2009, Schirmer K. 2011).

La interacción de los contaminantes y el medio ambiente se inicia a nivel molecular, cuya respuesta puede ser rápida, adaptativa o protectora. Posteriormente, los efectos quedan patentes a nivel celular afectando a los organismos presentes, por lo que puede extenderse a toda la población y afectar a todo el ecosistema (Schirmer K. 2011). Resulta especialmente problemática la exposición crónica a bajas concentraciones de contaminantes que puede implicar daños o modificaciones en el código genético (ADN) y efectos negativos en el sistema inmunológico y neurológico (Eggen R.I. y col. 2004).

Las determinaciones tomadas respecto a ciertos contaminantes han hecho que sean clasificados como bioacumulables, persistentes y biológicamente activos, por lo que suponen un riesgo potencial sobre el medio ambiente (ej: PCBs, TCDD), y por lo tanto, estas sustancias fueron consideradas como Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) según el Tratado de Estocolmo en el año 2001 (Schirmer K. 2011, Salihovic S. y col. 2012).

Los compuestos orgánicos pueden estar presentes en una gran variedad de efluentes, sin embargo, las aguas residuales domésticas son los efluentes en los que comúnmente se detectan la presencia de fármacos y productos de cuidado personal. Los tratamientos convencionales realizados en las estaciones depuradoras de aguas residuales no presentan efectividad en cuanto a su eliminación, y por lo tanto, son vertidos al medio ambiente produciendo diversos efectos sobre el ecosistema (Conn K. E. y col. 2006, Klavarioti M. y col. 2009).

Algunos de los compuestos utilizados como anti-incrustantes (tributiltin) en diversas aplicaciones, llegan al medio ambiente produciendo efectos sobre el ecosistema y los organismos que habitan en él. En este caso concreto, se ha demostrado que el contaminante afecta al sistema reproductor de moluscos, ya que las hembras experimentan el desarrollo de órganos reproductores masculinos, lo que produce la esterilidad de los ejemplares, pudiendo llegar a implicar la extinción de algunas especies de moluscos en ciertas zonas afectadas (Jobling S. y col. 1998).

### **1.2.2. AGENTES BIOLÓGICOS**

La invasión del medio ambiente por parte de especies no autóctonas, implica la superación de una serie de etapas, entre las cuáles hay que destacar el transporte, liberación, introducción y establecimiento. La actividad humana es el principal vector de transporte de estas especies, siendo ésta la primera de las fases de la invasión. Posteriormente, los ejemplares que hayan sobrevivido al transporte serán liberados e introducidos en el medio ambiente, para finalmente producir la colonización del ecosistema (Horvath T.G. y col. 1996, Colautti R. I. y col. 2004). Ya han sido estudiados una serie de mecanismos de invasión por parte de especies no autóctonas. El primero de ellos, muestra que de forma intencionada pueden introducirse especies animales de otros lugares para incrementar la población, y por lo tanto, incentivar actividades como la caza y la pesca. Sin embargo, en otros casos, de forma accidental podrían llegar al ecosistema especies criadas en cautividad (piscifactorias). El segundo mecanismo de introducción de especies invasoras hace referencia a los vectores de dispersión, sobre todo, en ecosistemas acuáticos donde las embarcaciones (agua de lastre, especies adheridas a los cascos) permiten una mayor expansión y contaminación de efluentes no infectados.

Por último, y haciendo especial énfasis en los medios acuáticos, las especies invasoras son ampliamente dispersadas por las corrientes de los ríos, o bien, por canales construidos para algún tipo de infraestructura (Keller R.P. y col. 2011). Un claro ejemplo de este tipo de introducción de especies invasoras es el Canal de Suez que comunica el Mar Rojo y con el Mar Mediterráneo, donde las corrientes y embarcaciones arrastran diversas especies exóticas a otro tipo de ecosistema (Boudouresque C.F. 1999).

La presencia de especies de peces exóticos producen efectos negativos en el medio acuático, tales como la hibridación de especies nativas, destrucción de zonas de desove, descenso de la reproducción de especies nativas probablemente debido a la depredación de huevos y crías, siendo por otra parte, importantes vectores de transmisión tanto de enfermedades como de parásitos (Grabowska J. y col. 2010).

De esta forma, determinados agentes biológicos también producen un gran impacto sobre las estructuras y la biodiversidad, en función del ecosistema en el que se produzca la colonización. Los efectos producidos pueden clasificarse en directos (competencia y depredación) o indirectos (competencia aparente y efectos sobre la cadena trófica en los ecosistemas nativos), como por ejemplo la acción de ciertos organismos protistas, como los que se encuentran en la clase Oomycetes (*P. ramorum*) responsable de la muerte de grandes extensiones pobladas por robles (Swei A. y col. 2011). La dispersión de estas especies invasoras se deben principalmente a la actividad humana (agricultura y acuicultura) que favorece la propagación de estas especies en las terrenos y aguas naturales, tanto de forma intencionada como accidental (Kolar C. S. y col. 2001).

### **1.3. CONTAMINANTES EMERGENTES**

#### **1.3.1. PRESENCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL MEDIOAMBIENTE**

El consumo de medicamentos para el tratamiento de ciertas dolencias está cada vez más extendido. Una vez metabolizados por el organismo, los fármacos generan metabolitos, que se excretan junto al principio activo residual llegando de esta forma a las plantas de tratamiento de aguas residuales (Petrovic M. y col. 2009) (Tabla 1.3.1.). Paralelamente, la utilización de fármacos en otros campos, también genera residuos ya que se aplican habitualmente en piscifactorias, como promotores de crecimiento o en el tratamiento de las enfermedades que puede sufrir el ganado (Halling-Sorensen B. y col. 1998, Erickson B.E. 2002, Kantiani L. y col. 2009). Además, el estudio de este tipo de contaminantes ha permitido establecer patrones de consumo de drogas (cocaína, cannabis, heroína, LSD,...) mediante la detección de los principios activos, así como la determinación de los principales metabolitos de este tipo de compuestos (Postigo C. y col. 2008a; 2008b; 2010a; 2011, Van Nuijs A.L.N. y col. 2011).

En las plantas de tratamiento de aguas residuales, estos restos de contaminantes emergentes no pueden ser completamente degradados (Petrović M. y col. 2003, Barceló D. 2005; 2006a; 2006b; 2007, Diniz M.S. y col. 2010), por lo que son vertidos al medio ambiente (ríos, lagos) a través del agua de salida y de los fangos activos generados (Eljarrat E. y col. 2004, Kuster M. y col. 2004, Díaz-Cruz M.S. y col. 2009, Jélić A. y col. 2009). Por otra parte, los residuos obtenidos en las explotaciones ganaderas (abonos) y los plaguicidas empleados en actividades agrícolas pueden llegar a contaminar las aguas subterráneas (Díaz-Cruz M.S. y col. 2008, Postigo C. y col. 2010b). Esta contaminación implica efectos negativos tanto en los organismos acuáticos, como en las bacterias que se encuentran en los efluentes naturales (Halling-Sorensen B. y col. 1998, Postigo C. y col. 2010a).

En varios estudios realizados en Suiza, España, Italia, Grecia, Alemania, Inglaterra, Croacia, Canadá, Brasil y Austria sobre estos compuestos y sus metabolitos, tanto en aguas residuales como en superficiales y subterráneas, se han detectado concentraciones incluso hasta  $\mu\text{g/L}$  (Buser H.-R. y col. 1999, Heberer T. 2002).

La presencia de hormonas en aguas residuales (estrógeno y progesterona) ratifica su consumo con fines médicos, y a elevadas concentraciones llegan a acumularse en el medio ambiente, por lo que presentan una gran influencia sobre los organismos como disruptores endocrinos alterando el sistema hormonal y provocando efectos negativos sobre la salud (Kolpin D.W. y col. 2002, Kuster M. y col. 2009a, Diniz M.S. y col. 2010, Pereira R.D.O. y col. 2011a).

Los compuestos que se consideran contaminantes emergentes presentes en el medio ambiente son: fungicidas, analgésicos, antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, reguladores lipídicos, hormonas, estimulantes, fragancias, retardadores de llama, cosméticos, aditivos de combustibles y surfactantes. Estos entre otros compuestos son identificados y cuantificados por técnicas cromatográficas acopladas a la espectrometría de masas, tal y como se ha citado en varios estudios (Petrovic M. y col. 2005, Díaz-Cruz M.S. y col. 2005, Díaz-Cruz M.S. y col. 2006, Rodríguez-Mozaz S. y col. 2007, Farré M. y col. 2008, Pérez S. y col. 2008, Postigo C. y col. 2008b, Gros M. y col. 2009, Kuster M. y col. 2009b, Petrovic M. y col. 2010).

Contaminante Emergente	Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )	Cita
Acetaminofeno	0.11	Kolpin D.W. y col. 2002
Amoxicilina	28-82.7	Benito-Peña E. y col. 2006
Cafeína	0.113-0.492	Calderón-Preciado D. y col. 2011
Acetamiprid	0.005-1.341	Drozdzyński D. 2008
Carbamazepina	0.23-1.11	Zhou X. F. y col. 2011
Ácido clofibrato	0.018	Weigel S. y col. 2002
Tiabendazol	0.0099-0.0249	Capitán F. y col. 1993
Diclofenaco	0.3-0.9	Buser H. y col. 1998
Trimetoprim	0.24-0.87	Hirsch R. y col. 1999
Ibuprofeno	0.28-2.20	Fatta-Kassinos D. y col. 2011
Estriol	0.0116	Kuster M. y col. 2008
Progesterona	0.009	Kuster M. y col. 2009 <sup>a</sup>
Sulfamethoxazole	0.024	López-Roldán R. y col. 2010
Ofloxacina	1.29-59.38	Fatta-Kassinos D. y col. 2011
Eritromicina	0.03-0.70	Fatta-Kassinos D. y col. 2011
Ácido acetilsalicílico	0.050	Kuster M. y col. 2008
Fluoxetina	0.004	López-Roldán R. y col. 2010
Estriol-3-Glucurónido	0.002	Kuster M. y col. 2009 <sup>a</sup>

Tabla 1.3.1: Contaminantes emergentes detectados y cuantificados en aguas residuales

### **1.3.2. PRODUCTOS FARMACÉUTICOS**

La detección de compuestos farmacéuticos en aguas residuales llega a rangos de  $\mu\text{g/L}$ - $\text{ng/L}$  (Petrović M. y col. 2004, Petrović M. y col. 2005, Gros M. y col. 2006, Rodríguez-Mozaz S. y col. 2007). Estas concentraciones no suponen un problema a corto plazo, debido a las bajas dosis que presentan. Sin embargo, una exposición continua (crónica) durante largos periodos de tiempo puede producir daños en los organismos (Wollenberger L. y col. 2000, Daughton C. G. 2003).

Aunque el 70% de los contaminantes emergentes son solubles en agua, el resto son sustancias liposolubles, por lo que, a pesar de encontrarse a concentraciones muy bajas, se acumulan en la cadena alimentaria (Batt S. 2003, Eljarrat E. y col. 2003). Además, otros estudios han demostrado un efecto sinérgico entre ellos, ya que se observa mayor toxicidad de una mezcla de contaminantes emergentes frente al efecto individual de cada uno de forma aislada (Silva E. y col. 2002; Erickson B. E. 2002).

#### **1.3.2.1. ANALGÉSICOS Y ANTIINFLAMATORIOS**

En este grupo de compuestos farmacéuticos, cabe destacar por una parte, el acetaminofeno (paracetamol) que se encuentra dentro del grupo de los analgésicos, y por otra parte, los antiinflamatorios no esteroideos como el diclofenaco.

El mecanismo de acción de este tipo de compuestos es la inhibición de la enzima ciclooxigenasa (COX) que produce la prostaglandina. Éstos a su vez, se dividen en varios tipos: COX-1 que protege al estómago y los riñones y COX-2, responsable de los efectos de la inflamación. La acción del fármaco impide la acción inflamatoria (Vane J. R. y col. 1998, Botting R.M. 2000).

El consumo de estos fármacos implica su metabolización y la excreción tanto de los metabolitos como del compuesto que no ha sido transformado. Un ejemplo claro es el caso del ibuprofeno, el cual es metabolizado por oxidación y conjugación con el ácido glucurónico de los metabolitos inactivos. Una vez producida la transformación, los residuos son excretados a través de la orina (<10% ibuprofeno), o el diclofenaco, donde parte de este compuesto es eliminado a través de las heces en forma de glucurónido (Kenny J.R. y col. 2004, Khetan S. K. y col. 2007).



El acetaminofeno o paracetamol (Figura 1.3.2.1. A) es el analgésico de mayor utilización, por lo que se ha catalogado como uno de los compuestos más comunes detectados en efluentes estudiados en Estados Unidos, cuya concentración media se encuentra en el rango de  $\mu\text{g/L}$  (Kolpin D. W. y col. 2002, Cain T.G. y col. 2004). Su presencia en el medio ambiente, no implica efectos significativos como se demuestra en el estudio realizado sobre renacuajos de la especie *Rana pipiens*, donde se utilizaron concentraciones de acetaminofeno de 1-1000  $\mu\text{g/L}$  (Fraker L. y col. 2004).

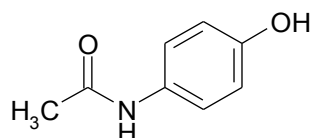


Figura 1.3.2.1. A: Acetaminofeno (Paracetamol)

La administración de diclofenaco (Figura 1.3.2.1. B) se produce por vía dérmica y oral, lo que implica altas concentraciones de este medicamento en las aguas residuales (Hartmann J. y col. 2008). Además, en el análisis de efluentes de salida de EDAR de Suiza se encontraron trazas de este contaminante (0.3-0.9  $\mu\text{g/L}$ ), al igual que en muestras de ríos y lagos cuya concentración se encuentra entre 1-370  $\text{ng/L}$  (Buser H. y col. 1998). Su efecto sobre el ecosistema se ve reflejado en algunas especies de peces (trucha marrón), ya que afectan a los tejidos de las branquias y riñones, e implica un posible riesgo para su población (Hoeger B. y col. 2005).

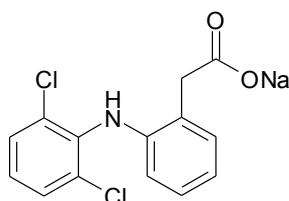


Figura 1.3.2.1. B: Diclofenaco sódico

### 1.3.2.2. ANTIBIÓTICOS

Este tipo de fármacos presentan una amplia aplicación, ya que se utilizan tanto para prevenir como para tratar infecciones, bien sea en humanos o en animales donde son empleados como promotores del crecimiento en el ganado (Kümmerer K. 2004). En ambos casos, los antibióticos son parcialmente metabolizados por lo que los residuos y sus metabolitos son excretados llegando a las EDAR (Díaz-Cruz M.S. y col. 2005, Díaz-Cruz M.S. y col. 2006), acumulándose posteriormente en los ecosistemas (Kümmerer K. 2004).

Un compuesto representativo de este grupo es la amoxicilina (Figura 1.3.2.2. A), que se encuentra dentro de los antibióticos  $\beta$ -lactámicos de espectro moderado (Klauson D. y col. 2010). Uno de los principales focos de contaminación de este tipo de compuestos son los hospitales, ya que aparecen en los vertidos y llegan al alcantarillado, encontrándose en concentraciones de 28-82  $\mu\text{g/L}$  (Benito-Peña E. y col. 2006).

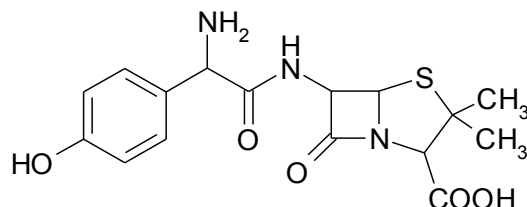


Figura 1.3.2.2. A: Amoxicilina

Por otra parte, el trimetoprima (Figura 1.3.2.2. B) es un antibiótico que se utiliza habitualmente en combinación con sulfametoxazol (Figura 1.3.2.2. C) en el tratamiento antimicrobiano de amplio espectro, ya que produce el bloqueo en el metabolismo del ácido fólico, generando un efecto sinérgico en cuanto a la actividad bactericida se refiere. Un claro ejemplo de aplicación de este compuesto, lo podemos encontrar en el tratamiento de infecciones respiratorias y del tracto gastrointestinal en el ganado y las aves de corral (De Paula F. C. C. R. y col. 2008).

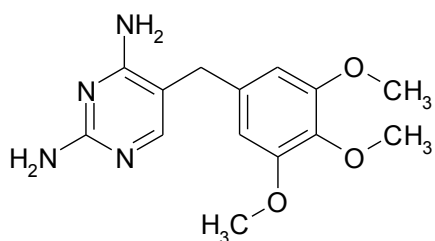


Figura 1.3.2.2. B: Trimetoprima

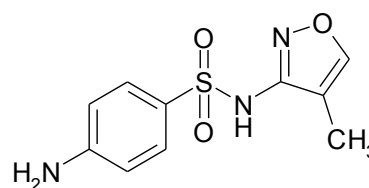


Figura 1.3.2.2. C: Sulfametoxazol

En el estudio del trimetoprima, se han encontrado concentraciones de este contaminante de 0.24-0.87  $\mu\text{g/L}$  en los efluentes de salida de EDAR (Hirsch R. y col. 1999). Por ello, la generación de resistencias bacterianas está relacionada con el consumo y vertido de estos compuestos en los efluentes, procedentes de hospitales (Verlicchi P. y col. 2010), o bien, de actividades derivadas de trabajos en el campo de la ganadería (Kümmerer K. 2004).

### 1.3.2.3. ANTIEPILÉPTICOS

Un compuesto representativo de este grupo es la carbamazepina (Figura 1.3.2.3), cuya principal aplicación se centra en el campo de la psiquiatría para el tratamiento de la esquizofrenia, ya que presenta propiedades para combatir las enfermedades depresivas (Zhou X. F. y col. 2011). Su presencia en el medio ambiente está confirmada a través de varios estudios, como por ejemplo, el análisis desarrollado sobre efluentes de EDARs de Shanghai donde se encuentra en un rango de concentraciones entre 0.23 y 1.11  $\mu\text{g/L}$  (Zhou X. F. y col. 2011). Además, se ha evaluado el efecto de la carbamazepina junto a otros contaminantes, y donde teniendo en cuenta el nivel de exposición, se ha observado la inhibición del crecimiento de células embrionarias (HEK293), cuyo descenso de proliferación es del 30% en comparación con los controles estudiados (Pomati F. y col. 2006).

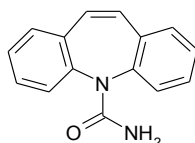


Figura 1.3.2.3: Carbamazepina

### 1.3.2.4. REGULADORES LIPÍDICOS

El actual incremento de las enfermedades cardíacas, ha producido un exceso en el consumo anual de reguladores lipídicos en forma de clofibratos. Una vez consumidos estos compuestos, sus metabolitos son eliminados a través de la orina y las heces en forma de ácido clofibrico (Figura 1.3.2.4), detectándose en los efluentes de aguas residuales procedentes de las estaciones depuradoras (Li W. y col. 2009). La expansión de estos compuestos puede llegar a contaminar efluentes naturales, como por ejemplo, el río Elba donde se encontraron concentraciones de 18  $\text{ng/L}$  de ácido clofibrico (Weigel S. y col. 2002). El efecto de este regulador lipídico en el ecosistema, queda constatado en el estudio realizado sobre una especie de carpa (*Pimephales promelas*) donde se ralentiza la producción de huevos tras una exposición a 108.91  $\text{mg/L}$  de ácido clofibrico durante 21 días (Weston A. y col. 2009).

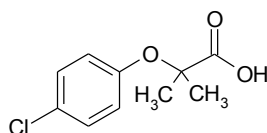


Figura 1.3.2.4.: Ácido clofibrico

### 1.3.2.5. ESTIMULANTES

La cafeína (Figura 1.3.2.5) es el compuesto estimulante que mayor aplicación tiene en todo el mundo, ya que se encuentra presente tanto en fármacos como en bebidas refrescantes, café o té cuyos residuos llegan a ser detectados en los efluentes residuales (0.238 µg/L) (Calderón-Preciado D. y col. 2011). Este tipo de compuestos pueden llegar a combinarse con analgésicos para mejorar su efecto (Rosal R. y col. 2009). De hecho, la combinación de la cafeína con el acetaminofeno potencia el efecto del estimulante (Fraker L. y col. 2004), lo que supone una fuente adicional de los mismos en las aguas residuales.

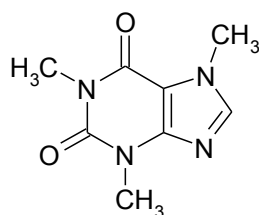


Figura 1.3.2.5: Cafeína

### 1.3.3. INSECTICIDAS

La utilización de insecticidas en agricultura para el mantenimiento de cultivos, provoca que se detecten residuos de estos compuestos en el medio ambiente (Abhilash P.C. y col. 2009). Actualmente se está aplicando un nuevo tipo de insecticidas, de estructura neonicotinoide (Jeschke P. y col. 2008) cuya selectividad hace que actúen sobre el receptor de acetilcolina produciendo la muerte del insecto (Guohong X. y col. 2009), la extensión de su uso ha generado la aparición de compuestos de este tipo en el medioambiente, como el acetamiprid (Drozdzyński D. y col. 2008 Akiyama Y. y col. 2011). En el caso concreto del acetamiprid (Figura 1.3.3) se trata de un compuesto que se aplica en agricultura (Epik® 20% (p/p) acetamiprid) en forma de disolución, y su principal ventaja respecto a los plaguicidas organofosforados (de uso muy extendido) es la elevada selectividad, ya que manifiesta baja toxicidad en vertebrados (SIPCAM). Sin embargo, este insecticida puede presentar concentraciones residuales en frutales entorno a 26µg/g (Akiyama Y. y col. 2011), por lo que las aguas de lavado pueden arrastrar este tipo de contaminantes, lo que justifica su aparición en aguas.

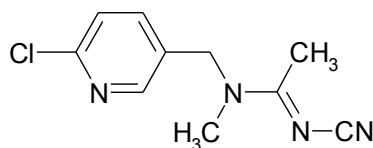


Figura 1.3.3: Acetamiprid

### 1.3.4. FUNGICIDAS

En los efluentes procedentes de EDARs se han detectado restos de fungicidas, derivados de las actividades agrícolas y cuyos residuos quedan retenidos en el ecosistema. Por ejemplo, el tiabendazol (Figura 1.3.4) es utilizado en agricultura como fungicida, siendo específicamente activo frente a hongos del género *Microsporium* y *Trichophyton* (Maxwell W.A. y col. 1971, Murthy N. B. K. y col. 1996). Pese a las bajas concentraciones a las que se encuentra este fungicida ( $\mu\text{g/L}$ ) (Capitán F. y col. 1993, Pitarch E. y col. 2010), se observan efectos a largo plazo en estudios realizados en ratas, donde se produce la hiperplasia de las células foliculares del tiroides y/o efectos hepáticos (European Commission 2001, Price R.J. y col. 2004).

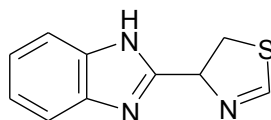


Figura 1.3.4: Tiabendazol

### 1.3.10. CONTAMINANTES EMERGENTES EN ESPAÑA

La detección de estos contaminantes en el territorio español queda reflejada en los estudios realizados en estos últimos años. En concreto, la investigación llevada a cabo en la Comunidad de Madrid deja patente la presencia de 24 compuestos detectados en diferentes efluentes naturales (río Jarama, Manzanares, Guadarrama, Henares y Tajo), donde 21 de estos contaminantes se encontraron a unas concentraciones de entre 2 y 18000 ng/L. Además, el pico de mayor concentración (44  $\mu\text{g/L}$ ) se encontró en el muestreo realizado en el río Henares, a cuyo cauce se vierten los efluentes procedentes de las EDAR de Móstoles, población que sigue a la capital (Madrid) en cuanto al número de habitantes (Valcárcel Y. y col. 2011).

En el caso del río Llobregat, se llegó a establecer el flujo másico de las diferentes familias de compuestos que llegaban al cauce, cuyos máximos valores se correspondían a los compuestos farmacéuticos correspondientes a los periodos de mayor caudal volumétrico (Köck-Schulmeyer M. y col. 2011, Petrovic M. y col. 2011,

Köck-Schulmeyer M. y col. 2012). Por otra parte, se llegó a detectar y cuantificar ciertos fármacos y sustancias estrogénicas en afluentes de este cauce, donde el muestreo en varios puntos permitió obtener datos de concentración entorno a ng/L (Kuster M. y col. 2008, Kuster M. y col. 2010, García-Galán M.J. y col. 2010, López-Roldán R. y col. 2010).

Además, en algunos de los parques naturales de España se han detectado residuos de estos contaminantes, debido a los vertidos que llegan a sus cuencas procedentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Concretamente, en el Parque Natural de Doñana se han detectado ibuprofeno (3.75 µg/L), ácido salicílico (2.91 µg/L), gemfibrozil (1.75 µg/L), naproxeno (1.29 µg/L), carbamazepina (1.07 µg/L) y otros compuestos cuya concentración detectada es inferior a 1 µg/L (Camacho-Muñoz M. D. y col. 2010).

Por otra parte, se han realizado estudios sobre la presencia de estos contaminantes en aguas naturales y residuales destinadas al regadío (Fatta-Kassinos D. y col. 2011). De esta forma, se ha investigado la presencia de contaminantes emergentes en efluentes naturales, concretamente en la cuenca del río Llobregat donde se detectaron 21 compuestos (concentración ng/L) pertenecientes a diferentes familias químicas (Kuster M. y col. 2008).

Otros estudios realizados se centraron en el río Ter y en la EDAR de Torroella de Montgrí (Girona). En esta investigación, se realizaron muestreos tanto en el río como en el efluente de salida de EDAR, observándose diferencias significativas en las concentraciones encontradas en los campos de regadío. La concentración general media de los contaminantes analizados fue de 30.4 µg/L en EDAR, 5.8 µg/L en las aguas de EDAR en el campo, 7.5 µg/L en el agua de río y 5.3 µg/L en el campo de regadío (Calderón-Preciado D. y col. 2011).

Otro de los efluentes donde se ha detectado presencia de contaminantes emergentes es el río Ebro (Gros M. y col. 2007). Este hecho queda corroborado en el muestreo de 15 diferentes puntos a lo largo de su cauce, que permiten observar un gradiente de contaminación, y evaluar la influencia de las EDAR. De todos los contaminantes estudiados, solamente 3 se han detectado en todos los muestreos realizados (benzoylecgonina (11.4 ng/L), cocaína (1.4 ng/L) y efedrina (5.4 ng/L)), que aparecen en concentraciones considerables en el efluente de salida de EDAR (Postigo C. y col. 2010a).

### 1.3.11. TRATAMIENTOS NO FOTOQUÍMICOS EMPLEADOS EN LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

- **Tratamientos de adsorción**

Las técnicas de adsorción han sido objeto de estudio en la eliminación de contaminantes emergentes. Se han comparado varios materiales adsorbentes (resina carbonosa Ambersorb 563, cáscara de coco CC-602, zeolita HSZ-690HOA, zeolita HSZ-390HUA). Los mayores porcentajes de eliminación se obtuvieron utilizando CC-602. (Rossner A. y col. 2009).

Por otra parte, se han aplicado otros materiales en estudios de adsorción de algunos contaminantes emergentes; por ejemplo, para la carbamazepina, donde la aplicación de varios tipos de silicatos han sido comparados con la adsorción sobre carbón activado. Los resultados obtenidos en este estudio, revelaron la influencia del tamaño de poro, ya que cuando éste disminuye se consiguen mayores degradaciones para el mismo tiempo de tratamiento; en 1 hora se consiguen eliminar 9 mg/L de carbamazepina (Punyapalakul P. y col. 2010).

- **Tratamientos biológicos**

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) no están diseñadas para eliminar pequeñas trazas de contaminantes presentes. Sin embargo, algunos de estos compuestos o sus metabolitos, como el paracetamol, que llegan a los efluentes por la excreción producida tras el consumo de estos productos, son fácilmente degradados en las plantas biológicas de la EDAR. No obstante, otros compuestos son completamente refractarios al tratamiento y son vertidos al medio ambiente con las aguas de salida de la EDAR (Buttiglieri G. y col. 2007).

La aplicación de reactores biológicos de membrana para la eliminación de contaminantes emergentes también ha sido objeto de investigación. Un ejemplo de estos tratamientos es el estudio la degradación microbiológica del acetaminofeno, donde la población bacteriana utilizada (*Delftia tsuruhatensis*, *Pseudomonas aeruginosa*) fue sometida a un periodo de adaptación antes del propio proceso; este trabajo reveló degradaciones próximas al 100% durante un tiempo de retención hidráulica en el sistema de 24 horas (De Gusseme B. y col. 2011). La utilización de reactores biológicos de membrana en la eliminación de contaminantes emergentes, permite incrementar la eficiencia de degradación con respecto al proceso convencional

con fangos activos, tal es el caso del diclofenaco (González S. y col. 2006, Radjenovic J. y col. 2007, Choubert J. M. y col. 2011).

Además de la aplicación de bacterias en la degradación de estos contaminantes, se han realizado estudios con algunas especies de plantas macrofitas, como las lentejas de agua (*Lemna minor*), que se han mostrado capaces de asimilar como nutrientes parte de la materia orgánica que está presente en el agua, y de esta forma, pueden eliminar algunos contaminantes, como el ibuprofeno, llegando a conseguir un 60 % de eliminación durante 9 días de tratamiento (Reinhold D. y col. 2010).

- **Degradación enzimática**

La aplicación de enzimas en el tratamiento de contaminantes emergentes ha sido efectiva sobre algunos grupos de compuestos. Un caso concreto, es la utilización de la enzima peroxidasa obtenida a partir del hongo ligninolítico *Bjerkandera adusta*, cuyos resultados fueron satisfactorios para hidrocarburos aromáticos policíclicos, antiinflamatorios y antibióticos (Eibes G. y col. 2006, Eibes G. y col. 2010, Wen X. y col. 2010).

- **Cloración**

La aplicación de cloro y sus derivados para el tratamiento de estos compuestos está muy extendida. Concretamente, se ha estudiado la aplicación de cloro gas en el tratamiento de muestras que contienen acetaminofeno (paracetamol), donde después del contacto durante 1 hora, se consigue reducir su concentración desde 10 a 1  $\mu\text{mol/L}$  (Bedner M. y col. 2006). El efecto del cloro libre (1.4 mg/L), también queda patente en el tratamiento del sulfamethoxazole (0.5 mg/L), ya que en 1.5 minutos se consigue eliminarlo por completo (Dodd M. C. y col. 2004). Sin embargo, otros estudios de degradación sobre las tetraciclinas (antibióticos) han demostrado una mayor velocidad de degradación cuando se utiliza  $\text{ClO}_2$ , ya que los valores de las constantes cinéticas obtenidas fueron de un orden de magnitud mayor que en el caso de utilizar cloro libre (Wang P. y col. 2011). La cloración (20 mg/L de cloro libre) del trimetoprima (0.5 mg/L) también ha sido estudiada, consiguiéndose una degradación del 90% a los 60 minutos de tratamiento (Dodd M. C. y col. 2007).



Por otra parte, la cloración puede generar compuestos intermedios inestables que representan el inicio del proceso de oxidación. Un ejemplo de este caso es la cloración (1.1 mg/L de cloro libre) de la ciprofloxacina (0.46 mg/L), donde se genera inicialmente un intermedio tóxico que es degradado completamente a las 2 horas de tratamiento (Dodd M. C. y col. 2005).

- **Ozonización (O<sub>3</sub>)**

El proceso de ozonización ha sido considerado tradicionalmente como un método de oxidación; sin embargo, los elevados costes de operación, debido a la necesidad de generar este gas “in situ”, hace que su uso no esté muy extendido a gran escala. A pesar de este inconveniente, se ha analizado el efecto de este oxidante en el tratamiento de fármacos, consiguiéndose una degradación completa en condiciones próximas a la neutralidad (Vogna D. y col. 2004, Rivas F.J. y col. 2011, Beltrán F.J. y col. 2012). El proceso de oxidación con ozono también ha sido aplicado sobre mezclas de contaminantes emergentes de distinta naturaleza con buenos resultados, donde las concentraciones iniciales de 10 mg/L de cada uno de ellos se han reducido hasta el límite de detección en 20 minutos (Rivas F.J. y col. 2012).

La degradación de sustancias estrogénicas activas con ozono también ha resultado ser un tratamiento muy efectivo, ya que se consiguen elevados rendimientos de degradación, quedando la concentración de los contaminantes estudiados por debajo del límite de detección (Baig S. y col. 2008); sin embargo, para llegar a valores de eficiencia aceptables se necesitan concentraciones elevadas de ozono (Pereira R.D.O. y col. 2011a, 2011b). La aplicación de absorbentes (carbón activado) junto a la ozonización, han sido utilizados para la modelización de procesos de eliminación de contaminantes emergentes mediante la predicción en la evolución del carbono orgánico total (Pocostales J. P. y col. 2010).

- **Degradación por ultrasonidos**

Los ultrasonidos generan efectos derivados de la cavitación acústica, que provoca el colapso implosivo de las burbujas presentes en el líquido y que se producen durante la cavitación. Los tratamientos ultrasónicos también han sido aplicados sobre efluentes con contaminantes emergentes y con compuestos orgánicos halogenados, donde ha sido posible degradarlos aplicando una determinada frecuencia; este proceso también se puede combinar con fotocatalizadores (TiO<sub>2</sub>) para mejorar su eficiencia (Papadaki M. y col. 2004, Hartmann J. y col. 2008).

- **Oxidación electroquímica**

La electro-oxidación es una tecnología que también ha sido aplicada en la eliminación de estos contaminantes emergentes. Por ejemplo, se han aplicado estos tratamientos a efluentes concentrados procedentes de ósmosis inversa en plantas de tratamiento de aguas residuales, donde en este caso se emplearon electrodos de diamante dopados con boro, cuyos resultados fueron prometedores en cuanto al nivel de degradación de compuestos orgánicos (Cabeza A. y col. 2007, Comninellis C. y col. 2008, Pérez G. y col. 2010).

Otros estudios han empleado electrodos diferentes, como es el caso de ánodo compuesto por 70% de rutenio y 30% de iridio, recubierto de titanio (Ti/Ru<sub>0.7</sub>Ir<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>), donde el porcentaje de degradación de contaminante depende fundamentalmente de la densidad de corriente aplicada al efluente residual de la industria textil, o bien, a concentrados procedentes de procesos de ósmosis inversa (Ihoş M. y col. 2005, Radjenovic J. y col. 2011).

#### **1.4. MEJILLÓN CEBRA (*Dreissena polymorpha*)**

##### **1.4.1. DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LA ESPECIE**

La taxonomía del mejillón cebra (CSMA, 2007), queda reflejada en la siguiente clasificación realizada por Pallas en 1771:

- Nombre común: Mejillón cebra.
- Género: *Dreissena*.
- Especie: *polymorpha*.
- Familia: *Dreissenidae*.
- Subclase: *Lamellibranchia*.
- Orden: *Cardiida*.
- Clase: *Bivalvia*.
- Phylum: *Mollusca*.

El tiempo de vida medio que suele presentar esta especie es de 3 años y el rango de temperaturas que pueden tolerar es 0-32°C (Nichols S.J. 1996). Además, necesita aguas con una baja velocidad para poder fijarse al sustrato, siendo la profundidad a la que se encuentran 2-14 m. En cuanto a la concentración de oxígeno disuelto, se requieren porcentajes superiores al 10% para el correcto desarrollo de la

especie. La alcalinidad del medio les influye considerablemente ya que las larvas podrían sobrevivir en el rango de pH 7.4-8.5. Además, la concentración de calcio parece ser un factor importante (Jokela A. y col. 2008), ya que de ella depende la formación de la concha y la viabilidad del mejillón cebra (CHE, febrero 2007).

Por otra parte, los alimentos necesarios para su desarrollo los adquiere a través de la filtración de agua; un ejemplar adulto puede llegar a filtrar 2.5 litros/día obteniendo la materia orgánica requerida. Sin embargo, el mayor efecto sobre la disponibilidad de recursos, está referido a la capacidad de filtración de la población, y no como individuo (Palau A. y col. 2003).

La competencia por la colonización de los sustratos es evidente; sin embargo, a pesar de que el mejillón cebra no tiene ninguna preferencia en cuanto al tipo de sustratos (vidrio, plásticos, hormigón), tampoco tiende a fijarse en superficies lisas debido a su baja adherencia, o bien, superficies galvanizadas (zinc, cobre) que en contacto con el agua pueden presentar cierta toxicidad sobre estos ejemplares, impidiendo que se adhieran al sustrato (Palau A. y col. 2003).

#### 1.4.2. FASES DE CRECIMIENTO

Las fases larvianas (Ackerman J.D. y col. 1994, Anderson M.A. 2010) determinadas en los ejemplares que han sido estudiados en la cuenca del río Ebro (CHE, febrero 2007), son:

- El estado de larva trocófora (Figura 1.4.2.1) (57-121  $\mu\text{m}$ ) que presenta una duración muy corta; posteriormente se forman unos pliegues (velum) y cilios lo que le permite tanto desplazarse como alimentarse.



Figura 1.4.2.1: Larva trocófora

- La larva velígera con forma de “D” (70-160  $\mu\text{m}$ ), que a los 2-9 días inicia la formación de la concha, siendo recta la parte correspondiente a la “bisagra” y redondeada donde se abre (Figura 1.4.2.2).



Figura 1.4.2.2: Larva velígera con forma de “D”

- Al transcurrir 7-14 días, se distingue una zona abombada, y el tamaño de la larva se encuentra entre 120 y 180  $\mu\text{m}$ , denominándose a ésta larva velígera (Figura 1.4.2.3).



Figura 1.4.2.3: Larva velígera

- Larva pedivelígera (Figura 1.4.2.4) es el estadio al que se llega a los 90 días, en el que aumenta de peso, por lo que ya no se mantiene en suspensión en la columna de agua. Por otra parte, se produce la secreción del biso que le permitirá fijarse al sustrato.



Figura 1.4.2.4: Larva pedivelígera

- Larva plantígrada es aquella que ya está fijada al sustrato, y a diferencia con las fases anteriores, la alimentación se produce a través de branquias y no mediante el velum, siendo su tamaño inferior a 500  $\mu\text{m}$ .
- En la fase post-larva (Figura 1.4.2.5) se produce la transición de larva a adulto, superando 6 mm de longitud.



Figura 1.4.2.5: Post-larva

- Finalmente, los ejemplares adultos (Figura 1.4.2.6) se identifican fácilmente debido a las franjas claras y oscuras características de la especie. A pesar de la existencia de ejemplares machos y hembras, se ha sugerido la posibilidad de la existencia de mejillones cebra hermafroditas (Ludyanskiy M.L. y col. 1993).



Figura 1.4.2.6: Mejillón cebra adulto (*Dreissena polymorpha*)

### 1.4.3. ORIGEN Y EXPANSIÓN

El mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*) es una especie de bivalvo originario de los mares Caspio y Negro, desde los cuales empezó a invadir, desde 1994, varios ríos y lagos, tanto europeos como americanos (Figura 1.4.3.1) entre los que cabe destacar a los ríos Arkansas, Illinois, Mississippi, Ohio, Susquehanna y Tennessee, es decir, ríos que desembocan en la costa Este de Estados Unidos (Boelman S.F. y col. 1997, Maxwell L. 1992).



Figura 1.4.3.1: Ríos de Estados Unidos (Fuente: Bolainez ministries Inc.)

En el caso concreto de España, en 2001 se detectaron los primeros ejemplares de mejillón cebra en el embalse de Flix, el cual pertenece a la cuenca del río Ebro (CHE febrero 2007, Durán C. y col. 2008). Además, algunos estudios realizados en agosto de 2009, confirmaron la presencia de este bivalvo en todos los tramos del río (Figura 1.4.3.2).

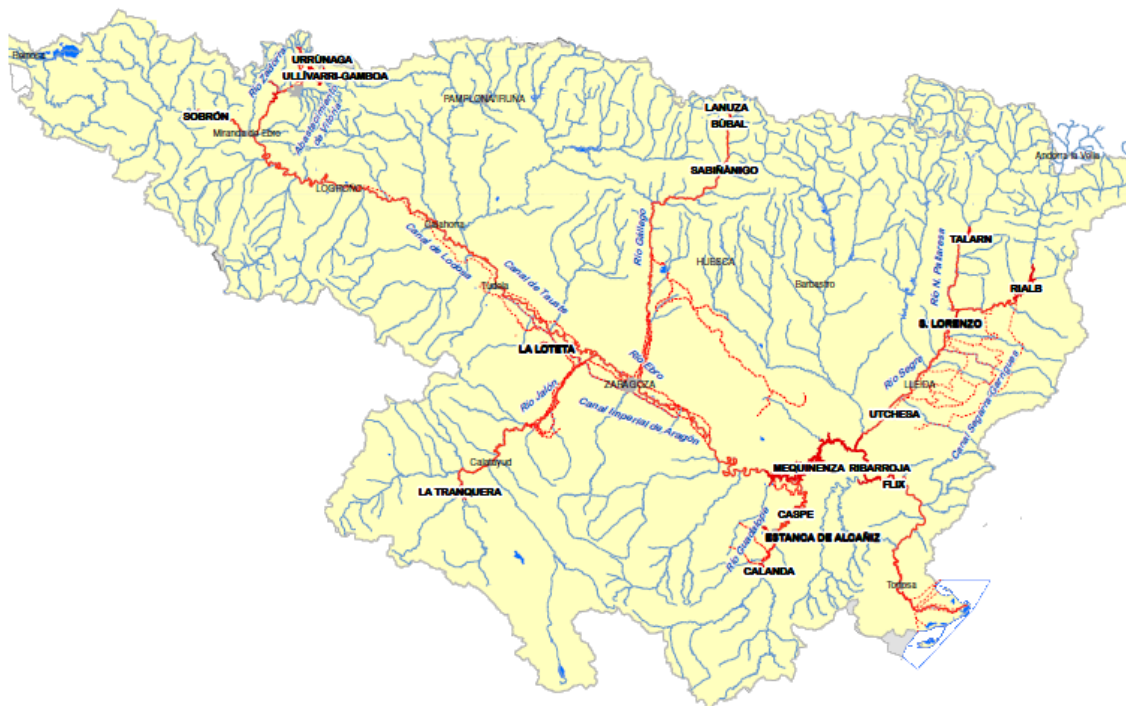


Figura 1.4.3.2: Puntos de detección del mejillón cebra en el río Ebro (Fuente: Conf. Hidrográfica del Ebro)

Debido a las características de este mejillón de agua dulce, se puede considerar que representa una plaga, ya que en sus etapas iniciales de desarrollo, se producen una gran cantidad de larvas que son fácilmente arrastradas por la corriente (Hallstan S. y col. 2010).

Por otra parte, la actividad humana es un importante vector de dispersión, ya que estos ejemplares pueden ser transportados por el agua de lastre de las embarcaciones, y además, la pesca y el uso de equipos de muestreo de aguas pueden llegar a ser un factor importante de dispersión, sobre todo, si no se realiza la desinfección adecuada del material (CHE 2008, CHJ, Hallstan S. y col. 2010).

La elevada velocidad de crecimiento y desarrollo del mejillón cebra, se debe al proceso de filtración de agua rica en plancton, sobretodo, en aguas eutrofizadas donde la concentración de fitoplancton es elevada, siendo bajas las restricciones medioambientales que hacen a la especie más resistente. Por lo tanto, el efecto de la actividad antropogénica más las características de la propia especie, hacen que ésta provoque tantos efectos negativos en el ecosistema (Hallstan S. y col. 2010).

#### **1.4.4. EFECTOS ECOLÓGICOS Y SOCIOECONÓMICOS**

La introducción de especies no endémicas en un ecosistema puede implicar ciertos desequilibrios tanto ecológicos como socioeconómicos. Por una parte, la competencia produce la pérdida de biodiversidad, bien en lo referente a especies autóctonas (por el efecto de depredación, producción de toxinas, introgresión genética o a la reducción de recursos disponibles) como en la colonización de instalaciones en contacto con el agua que provoca una disminución de la eficiencia del uso del agua (Palau A. y col. 2003).

El efecto dañino de estas especies sobre el ecosistema podría resumirse en los siguientes puntos:

- Alteración física: ocupación de sustratos (Berkman P. A. y col. 1998) y presencia de ejemplares.
- Alteración química: acumulación de materia orgánica, consumo de nutrientes (Simon K.S. y col. 2003, Lucy F. y col. 2005, Zaiko A. y col. 2010) y actividad respiratoria.

- Alteración biológica: competencia entre distintas especies (Wojtal-Frankiewicz A. y col. 2010, Fincke O.M. y col. 2011).
- Efecto sobre las especies autóctonas: competitividad por el hábitat (Devanna K.M. y col. 2011) y el alimento disponible en el ecosistema (Miller E. B. y col. 2007).
- Aumento de la transparencia de la columna de agua debido a la filtración, por lo que se producen modificaciones en la cantidad de plancton disponible (Caraco N. F. y col. 1997, Noonburg E.G. y col. 2003).

Por otro lado, la pérdida en la eficiencia del uso del agua genera unos costes adicionales, que se deben sobre todo, a los fenómenos de obturación que produce este molusco en las conducciones de agua (tuberías, conducciones de regadío) (Figura 1.4.4 a), b), c) y e)), ya que se fijan al sustrato formando acumulaciones en forma de racimos que generan grandes pérdidas de carga en el transporte de agua (Durán C. y col. 2007), además de los daños que producen en las infraestructuras, lo que implica costes asociados al funcionamiento y mantenimiento de las instalaciones (centrales hidroeléctricas) (Palau A. y col. 2003, Bobat A. y col. 2004, Phillips S. y col. 2005).

Además, en los sustratos en cuya composición se encuentra el hierro, y donde se produce la fijación de este molusco, se ha detectado la aceleración de los fenómenos de corrosión, ya que ciertas bacterias anaeróbicas producen ácidos que aumentan la velocidad de corrosión (Palau A. y col. 2003).





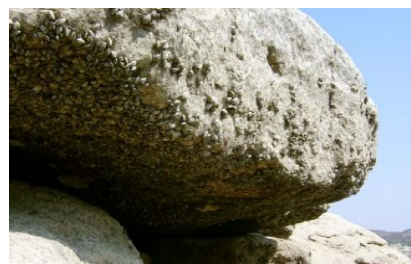
a) Balsa de riego colonizada.



b) Instalación afectada



c) Balsa de riego colonizada



d) Roca cubierta por *Dreissena polymorpha* (embalse de Mequinenza)



e) Tubería obstruida por el mejillón cebra



f) Laderas del embalse de Mequinenza colonizadas

Figura 1.4.4: Colonización y obstrucciones producidas por el mejillón cebra (Fuente: Conf. Hidrográfica del Ebro, Miller A.C. y col. 1992)

El ocio también se ve afectado por la introducción de esta especie, ya que las actividades recreativas (pesca, navegación, baño) (Minchin D. y col. 2003) se ven perjudicadas por la reducción de los recursos, aumento de los costes de mantenimiento de las embarcaciones y los fenómenos de putrefacción en las zonas cubiertas por el molusco que quedan fuera del agua (Palau A. y col. 2003).

#### **1.4.5. TRATAMIENTOS NO FOTOQUÍMICOS**

Los tratamientos de control establecidos para esta especie, se clasifican básicamente en tres grupos: métodos físicos, químicos y biológicos (CHE marzo 2007).

##### **1.4.5.1. TRATAMIENTOS FÍSICOS**

- Aplicación de sustratos filtrantes, para la retención de varios tipos de partículas en función de la necesidad (Amiad 1997, Robinson L. y col. 1998).
- El descenso de la presión puede utilizarse como método de control del mejillón cebra, ya que disminuye la presión parcial de oxígeno incrementando el porcentaje de mortalidad. Esta afirmación queda ratificada por los resultados obtenidos en laboratorio, donde la exposición sin modificación de la presión produce el 30% de mortalidad a las 72 horas, mientras que reduciendo la presión hasta 12 psi se llegan al 90% en el mismo intervalo de tiempo (Jin L. 1992).
- Mecanismos de filtración (tamices ó filtros) para evitar la entrada de larvas y ejemplares adultos.
- Limpieza con agua a elevada presión para eliminar los mejillones cebra adheridos en la superficie colonizada. Las presiones recomendadas para la eliminación del mejillón cebra se encuentran en el rango de 27.600 a 68.900 kPa (4.000 a 10.000 psi). La presión más elevada de este rango, está muy por debajo de la presión utilizada para eliminar restos de hormigón, por lo que no produce daños en la superficie compuesta por este material (Wong S. y col. 1992).
- La proyección de gránulos de CO<sub>2</sub> es un tratamiento similar a la utilización de chorro de arena, con la diferencia de que se utilizan gránulos de CO<sub>2</sub> y produce menos daños en la superficie donde se aplica, como por ejemplo en aeronaves. Además, este tratamiento no genera residuos, ya que el CO<sub>2</sub> sólido se evaporan fácilmente (Wong S. y col. 1992).
- Eliminación mecánica mediante la utilización de cepillos y rascadores.

- Exposición a temperatura (5-25 °C) y humedad relativa al aire (5-95%), podría considerarse un método de control de esta especie según los estudios realizados por Payne 1992, ya que la combinación de temperatura de 5°C y humedad relativa del 95% produce una mortalidad del 100% a los 26 días de tratamiento. Sin embargo, si se aplican temperaturas de 25°C y humedad relativa del 5% la eliminación completa del mejillón cebra se consigue en 2 días.
- Tratamientos térmicos cuya efectividad dependerá principalmente de la temperatura de aclimatación, ya que al aumentar ésta, aumenta la temperatura necesaria para producir una mortalidad del 100% de los individuos. Por ejemplo, para una temperatura de aclimatación de 5 °C, la temperatura letal sería de 35-37 °C, mientras que ésta aumentaría al rango de 37-41 °C, si se aclimatan los ejemplares a 30°C (McMahon R.F. y col. 1995).
- Variación de la velocidad y dirección del flujo (Horvath T.G. y col. 2010), aplicable en sistemas que permiten regular el caudal, evitando de esta forma el asentamiento y fijación de estos ejemplares en conducciones y tuberías. Esto queda demostrado en los trabajos realizados en Holanda, que ratificaron que empleando velocidades del efluente entre 1 y 1.5 m/s se evitaba la fijación de estos bivalvos (O'Neill C. R. 1996).
- Eliminar el oxígeno disuelto del medio, teniendo en cuenta la demanda de oxígeno de estos bivalvos. La privación de este gas puede considerarse un método de control de la especie. Además, este tratamiento sería mucho más efectivo en la época estival, puesto que la demanda de oxígeno por parte de estos moluscos es mayor, y por lo tanto, manteniendo un medio anóxico y a una temperatura entre 23.06 y 23.89 °C se produce una mortalidad del 100% de los ejemplares (O'Neill C. R. 1993). Este tipo de tratamiento se puede llevar a cabo mediante el sellado de la conducción, dejando que se consuma el oxígeno disuelto creando un medio anóxico, lo que provoca la muerte del molusco. Además, existen ciertos compuestos como el metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) que se añaden al medio y consumen el oxígeno disuelto ayudado del cloruro de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) que actúa como catalizador. Por otra parte, se establece una relación entre el tamaño del mejillón cebra y el consumo de oxígeno, ya que los ejemplares pequeños consumen más oxígeno que los grandes. Esto queda reflejado en un estudio realizado a 22 °C y durante 37 horas, donde el 100% de los mejillones cebra de 1-4.9 mm mueren transcurrido este tiempo, mientras que los ejemplares más grandes

(20-24.9 mm) no se ven afectados durante el tiempo de tratamiento (O'Neill C. R. y col. 1991).

- Utilización de materiales antiadherentes para evitar la fijación del mejillón cebra en las superficies en contacto con el agua infestada. Podrían ser superficies lisas, o bien, recubrimientos antiincrustantes que liberan compuestos tóxicos e impiden la adhesión. Los materiales que se deberían considerar a la hora de construir o realizar el mantenimiento de una instalación, serían tubos de poco diámetro interior, además de componentes de cobre, latón o acero galvanizado, ya que éstos no son susceptibles de sufrir fenómenos de incrustación. El tratamiento de superficies con óxido de cobre suele ser efectivo, ya que lentamente se libera este compuesto, siendo efectivo durante 5 años. Por otra parte, los recubrimientos que no liberan toxinas producen una superficie resbaladiza, por lo que impide la fijación del mejillón cebra, sin embargo, este tipo de recubrimiento es sensible a fenómenos de erosión, aunque también se pueden utilizar los recubrimientos en aerosol, donde el metal es fundido y se pulveriza sobre la superficie a proteger (Boelman S.F. y col. 1997).
- Aplicación de radiación UV, la cual afecta especialmente a los ejemplares en estado larva, ya que aplicando  $350 \text{ mJ/cm}^2$  se consiguen eliminar 100% de las larvas de mejillón cebra (Chalker-Scott L. y col. 1994), aunque una exposición continuada puede producir efectos negativos sobre los adultos. Por ello, los estudios realizados sobre la influencia de la radiación UV-B sobre los ejemplares adultos, tienen cierta importancia en el ciclo reproductivo del mejillón cebra, ya que con una aplicación de  $118 \text{ mJ/cm}^2$  se observan los primeros efectos sobre la motilidad de los espermatozoides de *Dreissena polymorpha*. Al incrementar irradiancia hasta valores de  $222 \text{ mJ/cm}^2$ , la motilidad de un elevado porcentaje de espermatozoides se ve afectada, mientras que la inmovilidad es total cuando se aplican irradiancias de  $333 \text{ mJ/cm}^2$  (Seaver R.W. y col. 2009).

#### 1.4.5.2. TRATAMIENTOS QUÍMICOS

En la aplicación de métodos químicos hay que tener en cuenta una serie de consideraciones: efectividad de los reactivos, velocidad de acción y que sea respetuoso con el medio ambiente.

La clasificación habitual de estos métodos se basa en función del tipo de compuesto utilizado: oxidantes y no oxidantes.

Los *compuestos oxidantes* producen la oxidación de la materia orgánica, produciendo efectos tóxicos y letales:

- Cloración y aplicación de sus derivados, en forma de NaClO (l), Ca(ClO)<sub>2</sub> (s), KClO (l) y Cl<sub>2</sub> (g) (Fraleigh P.C. y col. 1993, Sprecher S.L. y col. 2000). Este método presenta una gran efectividad, ya que produce efectos negativos en adultos y evita la fijación al sustrato puesto que debilita los filamentos del bisco (CHE, marzo 2007). En algunos estudios, se han utilizado varias concentraciones de cloro residual (0.25, 0.5, 1, 2, y 3 mg/L), donde se observó que al incrementar la concentración de cloro residual, disminuía el tiempo de exposición necesario para producir una mortalidad del 100% (Rajagopal S. y col. 2002).
- La ozonización (O<sub>3</sub>) presenta efectividad del 100% en el tratamiento de las larvas de mejillón cebra, como se demuestra en el estudio realizado por Van Benschoten J. E. y col. 1993, donde la aplicación mediante difusión de 0.5-1mg/L de O<sub>3</sub>, produce la muerte de todas las larvas velíferas a las 5 horas de tratamiento. Este método no representa un riesgo medioambiental al disiparse rápidamente en el agua, sin embargo, la aplicabilidad de esta técnica es costosa debido a la necesidad de generación de ozono insitu (CHE marzo 2007). La aplicación de peróxido de hidrógeno también ha sido estudiada para la eliminación de mejillón cebra (Fraleigh P.C. y col. 1991, Van Benschoten J.E. y col. 1993).
- La aplicación de permanganato potásico (KMnO<sub>4</sub>) se encuentra en desuso debido a su coste y eficacia, ya que una dosis de 1 mg/L consigue eliminar el 60% de las larvas, mientras que para realizar el control de los ejemplares adultos, y conseguir una mortalidad del 100% es necesaria una dosis de 2.5 mg/L (Frailegh P.C. y col. 1993).
- La bromación es un tratamiento oxidante, utilizado para evitar incrustaciones producidas por la fijación del mejillón cebra, mejorando su efectividad cuando el pH del agua es superior a 8. Para la aplicación de este tratamiento, se utilizan compuestos como Br<sub>2</sub>, NaBr, BrCl y mezclas de bromo y cloro que minimizan la cantidad necesaria de cloro a utilizar en el tratamiento antiincrustante (Sprecher S.L. y col. 2000), (la aplicación de 0.5 mg/L de bromo, solamente produce una reducción de la concentración de larvas del 67%) (Bidwell J.R. y col. 1999).

Por otra parte, los *compuestos no oxidantes* presentan una alternativa a los tratamientos anteriores.

El efecto del cloruro potásico (KCl) ya ha sido evaluado comprobando que la exposición del mejillón cebra a 50 mg/L de este compuesto, durante 48 horas produce una mortalidad del 100 % (McMahon R. y col. 1994). Recientemente, se están estudiando nuevas formas de aplicar esta sal para aumentar su efectividad; este es el caso de las llamadas “biobalas”, es decir, unas microcápsulas compuestas por los siguientes elementos:

- 30 % p/p KCl que constituye el principio activo en el control del mejillón cebra.
- >10% p/p de aceites y ceras vegetales.
- <10% p/p de estearato de magnesio, dióxido de silicona, mono- y diglicéridos de ácidos grasos, surfactantes no iónicos y ácido palmítico.

Según el estudio realizado por Aldridge y col. 2006, la dosificación de biobalas (1 g/L) (con concentración de KCl de 300 mg/L) durante 24-48 horas, produce la muerte del 60% de los ejemplares estudiados. Además, se demostró que una segunda dosificación de biobalas incrementaba el porcentaje de mortalidad, debido a que el mejillón cebra es capaz de sobrevivir un cierto tiempo sin alimentarse.

Por otra parte, algunos iones metálicos como en el caso del cobre, han sido utilizados en recubrimientos de cascos de embarcaciones, debido a sus propiedades antiincrustantes. Además, estos estudios han comprobado que utilizando bajas concentraciones de cobre (5 mg/L) durante 24 horas, se produce la eliminación del 100% de los ejemplares, mientras que la aplicación de zinc en las mismas condiciones solamente se llega a un 5% de mortalidad (Race T. y col. 1992).

#### **1.4.5.3. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS**

Los métodos biológicos se basan en la utilización de una especie para inactivar a otra, exponiendo a la especie a controlar a elevadas densidades de ejemplares selectivos contra ella (CHE febrero 2007). De hecho hay estudios donde se confirma que ciertos organismos parasitan al mejillón cebra, como es el caso del trematodo *Phyllodistomum folium* que fue detectado en dos ejemplares procedentes del río Ebro, por lo que también es considerada una especie invasora que llegó a este ecosistema como consecuencia de la introducción del mejillón cebra (Peribáñez M.A. y col. 2006).

Además, cabe destacar los efectos que tiene *Phyllodistomum folium*, ya que una vez parasita a este bivalvo produce daños en las branquias (Minguez L. y col. 2011).

Por otra parte, existen ciertos organismos que al parasitar al huésped (mejillón cebra) afectan a su ciclo reproductivo, ya que las gónadas son las primeras en verse alteradas. Concretamente, el *Bucephalus polymorphus* afecta a la reproducción de *Dreissena polymorpha*, produciendo hermafroditismo según los ejemplares detectados en el río Drava, cuyo cauce atraviesa Croacia (Lajtnet J. y col. 2008).

Otro parásito a destacar es *Aspidogaster sp.*, que a diferencia de los anteriores, se trata de una especie generalista, es decir, no parasita exclusivamente a este bivalvo y sólo requiere un huésped para completar su ciclo de vida. Además, el efecto sobre el mejillón cebra se detecta en las cavidades renales y pericárdicas de este molusco, y no se centran únicamente en un órgano diana como en los casos anteriores (Minguez L. y col. 2011).

Sin embargo, no son los únicos organismos que pueden parasitar al mejillón cebra, ya que los ciliados como el *Conchophthirus acuminatus* es capaz de fijarse en la cavidad y en el epitelio del manto de los huéspedes que parasita (Conn D.B. y col. 2008), con el consiguiente daño asociado.

## **1.5. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOPs)**

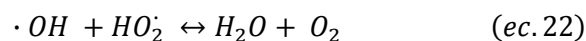
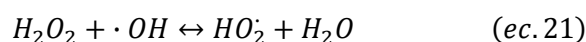
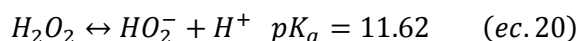
Esta Tesis Doctoral se ha centrado en la aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada en los que interviene la radiación, bien sea mediante simulador solar o en planta piloto (radiación solar). Los principales tratamientos aplicados a las aguas naturales estudiadas en este trabajo son la fotocatalisis solar con  $\text{TiO}_2$  y procesos foto-Fenton a pH neutro. Estos procesos se caracterizan por la generación de compuestos oxidantes (radicales libres) en disolución acuosa (Al Momani F. A. y col. 2007), que en definitiva son especies transitorias como el radical hidroxilo (Rickman K.A. y col. 2010). El flúor es el agente oxidante con mayor potencial de oxidación, seguido del radical hidroxilo (Tabla 1.5.1) cuya baja selectividad permite degradar una gran variedad de compuestos recalcitrantes (Wiszniewski J. y col. 2006, Zaviska F. y col. 2009).

Especie Oxidante	Potencial de Oxidación E <sup>0</sup> (V, 25 °C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical hidroperóxido	1.70
Cloro	1.36

Tabla 1.5.1: Potenciales de oxidación de las principales especies reactivas (Legrini O. y col. 1993)

### 1.5.1. TRATAMIENTO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La utilización de ciertos reactivos, como es el caso del peróxido de hidrógeno, y su combinación con la radiación también pueden producir especies oxidantes (Legrini O. y col. 1993, Sillanpää M. y col. 2011):



En primer lugar, la acción de la radiación produce la ruptura homolítica del peróxido de hidrógeno (oxidante) generando radicales hidroxilo (ec. 19). Sin embargo, si se trabaja en condiciones muy alcalinas, podría producirse la disociación del oxidante, tal y como muestra la ecuación 20. Además, los radicales hidroxilo pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno (ec. 21), generando radicales hidroperóxido cuyo potencial de oxidación es inferior (Tabla 1.5.1). La eficiencia del proceso también puede verse afectada por la recombinación de radicales, ya que pueden generarse compuestos menos oxidantes (ec. 22 y 23).



La aplicación de este tipo de tratamientos queda reflejada en una gran variedad de estudios científicos. La degradación de agentes quelantes presentes en aguas (Sillanpää M. 1996), ha sido ampliamente estudiado (Sillanpää M. y col. 2011), y concretamente, la eliminación del ácido etilendiaminotetracético (EDTA) mediante la utilización de radiación UV y peróxido de hidrógeno (Ku Y. y col. 1998, Sørensen M. y col. 1998, Jiraroj D. y col. 2006). Por otra parte, estos tratamientos también han resultado ser efectivos en la degradación de contaminantes emergentes, entre ellos, antibióticos, disruptores endocrinos y analgésicos presentes en las aguas naturales (Felis E. y col. 2009, Bertanza G. y col. 2010, Baeza C. y col. 2011, Yuan F. y col. 2011).

Otro problema medioambiental que se presenta, es la presencia de plaguicidas en efluentes de lavado de frutas y hortalizas, por lo que la eliminación de estos compuestos han sido objeto de estudio mediante la combinación de radiación y  $H_2O_2$ , donde se han obtenido porcentajes de degradación del 100% en tratamientos de corta duración (Gao N.-Y. y col. 2009, Abramović B.F. y col. 2010, Chelme-Ayala P. y col. 2010).

### **1.5.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: $TiO_2$**

En este tipo de tratamientos, el contaminante y el fotocatalizador se encuentran en fases distintas, normalmente el fotocatalizador (semiconductor) se encuentra en estado sólido formando una suspensión (ej:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ), y el contaminante está disuelto en la fase acuosa.

La formación de especies oxidantes se realiza a partir de la generación inicial de pares electrón/hueco (Figura 1.5.1.) como muestra la ecuación (ec. 1). La radiación solar recibida por el fotocatalizador, con energía superior al ancho de banda del fotocatalizador ( $E > E_G = 3.2 \text{ eV}$ ), produce la promoción de electrones a la banda de conducción, y por lo tanto, genera huecos en la banda de valencia.

A su vez, se forman especies reactivas asociadas a la banda de conducción (ec. 2-9). Por otra parte, los huecos generados pueden reaccionar en disolución acuosa promoviendo la formación de otro tipo de oxidantes (ec. 3, 6, 8, 9 y 11), con potenciales de oxidación inferiores al radical hidroxilo (Tabla 1.5.1). Posteriormente, se produce la reacción con el contaminante presente en el agua residual (ec. 13 y 14) (Hoffmann M. R. y col. 1995, Banerjee S. y col. 2006, Ahmed S. y col. 2011).

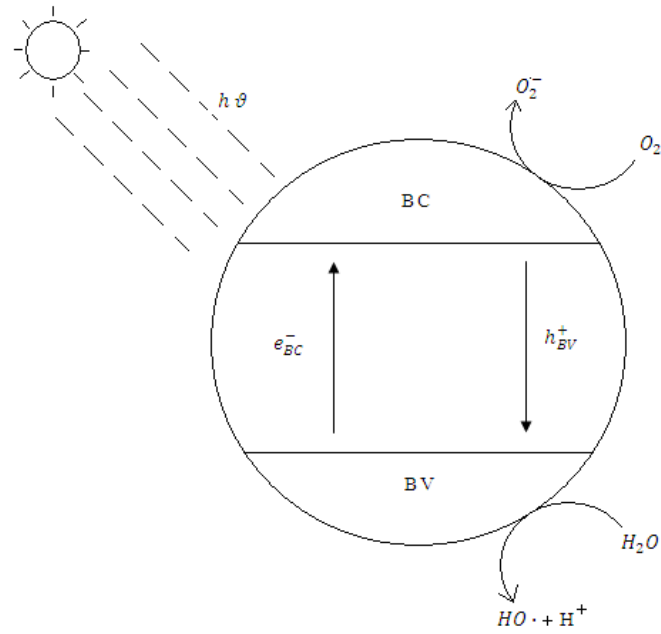
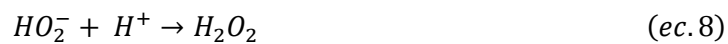
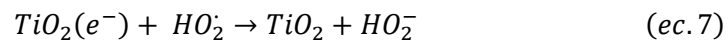
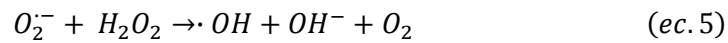
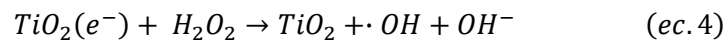
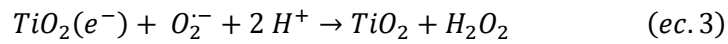
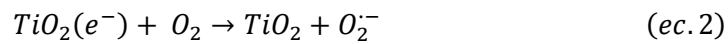
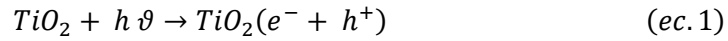
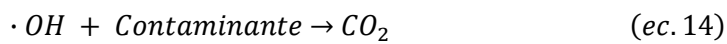
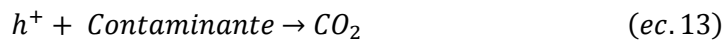
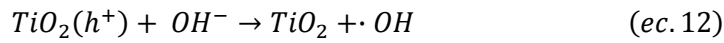
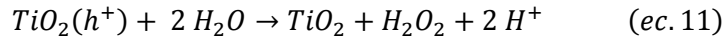
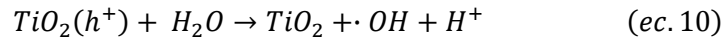


Figura 1.5.1.: Mecanismo generación de especies reactivas con TiO<sub>2</sub>





La presencia de oxígeno disuelto en la muestra, induce la formación del radical superóxido (ec. 2), con lo que se evita la pérdida de eficiencia en el proceso fotocatalítico, ya que disminuye la probabilidad de los procesos de recombinación de los pares electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) (Legrini O. y col. 1993, Ahmed S. y col. 2011).

La actividad fotocatalítica del  $TiO_2$  depende de una serie de características de este semiconductor, entre las que se incluyen las propiedades superficiales y estructurales (composición, área superficial, tamaño de partícula y porosidad).

Además, cabe destacar la importancia del tamaño de partícula, ya que esta propiedad está directamente relacionada con la eficiencia del catalizador que queda definida en la superficie específica. La composición de dióxido de titanio que se utiliza normalmente presenta un 80% en forma anatasa y 20% rutilo (Degussa P25, superficie específica  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), estando considerada como más activa la forma anatasa (Chong M.N. y col. 2010, Ahmed S. y col. 2011).

Sin embargo, se pueden encontrar otros tipos de composiciones comerciales de dióxido de titanio con 100% en forma de anatasa cuya superficie específica es de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  (Hombikat UV 100) y otros con superficie específica  $287\text{-}335 \text{ m}^2/\text{g}$  (PC 500) (Gumy D. y col. 2006a, Bahnemann W. y col. 2007). A pesar de que el porcentaje de anatasa en ambos es del 100%, Degussa P25 consigue velocidades de degradación superiores en el tratamiento de una mezcla de contaminantes orgánicos previamente seleccionados (Hoffmann M.R. y col. 1995, Bahnemann W. y col. 2007). Por lo tanto, la presencia de impurezas, defectos y cantidad de grupos hidroxilo en la superficie influye en la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio, ya que puede afectar a la

adsorción del contaminante y a la velocidad de recombinación de los pares electrón/hueco (Qamar a,b) y col. 2005).

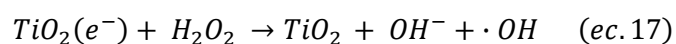
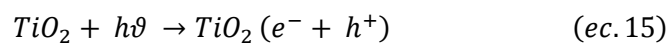
Por otra parte, la concentración de fotocatalizador a emplear es un parámetro importante, como demuestran los estudios de degradación realizados sobre compuestos orgánicos halogenados, empleando varias concentraciones de  $\text{TiO}_2$ ; en ellos se determina la dosificación óptima, a partir del cálculo de las constantes cinéticas de degradación en ensayos realizados en laboratorio (Rizzo L. y col. 2009, Correia F. y col. 2011).

La efectividad de estos tratamientos ha quedado demostrada en procesos de degradación de compuestos de naturaleza muy diferente, como plaguicidas, (Calza P. y col. 2003, Konstantinou I.K. y col. 2003, Arques A. y col. 2007, Guzsvány V.J. y col. 2009), compuestos halogenados, (Mao Y. y col. 1991, Minero C. y col. 1994), alquilcarbamatos (Kaneco S. y col. 2009), antibióticos (Abellán M.N. y col. 2007, Paul T. y col. 2007), analgésicos (Dalmázio I. y col. 2008, Yang L. y col. 2008, Zhang X. y col. 2008), estimulantes (Chuang L.-C. y col. 2011), antiinflamatorios (Calza P. y col. 2006). El tratamiento de agentes antimicrobianos (benzil parabeno) también resulta ser efectivo utilizando la fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (Lin Y. y col. 2011), así como para eliminar alquilfenoles (Davezza M. y col. 2011), agentes quelantes (Sillanpää M. y col. 2011), lixiviados (Jia C. y col. 2011) y colorantes (Guo C. y col. 2011).

Sin embargo, la aplicación de dióxido de titanio no es exclusiva para la degradación de contaminantes químicos, ya que diversos estudios han demostrado su utilidad en procesos de desinfección para la eliminación de microorganismos mediante procesos fotocatalíticos con  $\text{TiO}_2$  (Matsunaga T. y col. 1988, Coleman H.M. y col. 2005, Gogniat G. y col. 2006, Gumy D. a),b) y col. 2006, Blanco J. y col. 2007, Rengifo-Herrera J.A. y col. 2007, Fernández-Ibáñez P. y col. 2009, Malato S. y col. 2009, Sordo C. y col. 2010, Byrne J.A. y col. 2011, Foster H.A. y col. 2011, Moreno A. y col. 2011).

### 1.5.3. TRATAMIENTO $TiO_2/H_2O_2/UV$

La adición de peróxido de hidrógeno a los procesos fotocatalíticos con  $TiO_2$  mejora la eficiencia del proceso ya que genera una mayor cantidad de especies oxidantes (Harir M. y col. 2008), tal y como muestran las siguientes reacciones:



La aplicación de estos procesos ha resultado efectivo en el tratamiento de insecticidas (Murillo R. y col. 2010), metales pesados (Samarghandi M.R. y col. 2007), efluentes de la industria papelera (Kumar P. y col. 2011) y plaguicidas (Miguel N. y col. 2012).

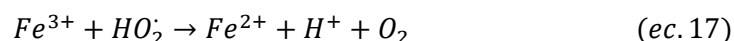
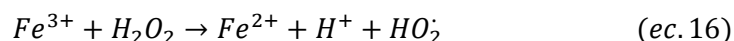
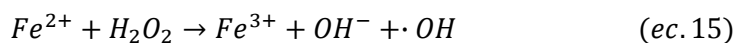
### 1.5.4. TRATAMIENTO $O_3/TiO_2/UV$

La combinación de ozono, dióxido de titanio y radiación UV ha sido un método estudiado en cuanto a su aplicabilidad en efluentes que contienen contaminantes emergentes. Por una parte, ciertas investigaciones han comprobado el mecanismo de degradación del diclofenaco en los procesos  $TiO_2/UV$  sigue una vía de eliminación por radical hidroxilo (pruebas con t-butanol), mientras que en presencia de ozono no se observan diferencias en el comportamiento cinético (Beltrán F.J. y col. 2010, García-Araya J.F. y col. 2010). Además, la degradación de mezclas de contaminantes emergentes en este tipo de procesos consiguen un elevado grado de mineralización en intervalos de tiempo relativamente cortos (Rivas F.J. y col. 2012), y además, se han acoplado a procesos de adsorción (Rivas F.J. y col. 2011).

Está demostrado que en la ozonización fotocatalítica los principales mecanismos de oxidación dependen de la naturaleza del contaminante, y la degradación está condicionada a la oxidación directa con ozono y a la acción de los radicales hidroxilo (Beltrán F.J. y col. 2012).

### 1.5.5. PROCESO FENTON

A finales del siglo XIX, ya se utilizó la combinación de sales ferrosas en medio ácido y peróxido de hidrógeno para la oxidación de ácido tartárico (Fenton H. J. H. 1894), en cuyos procesos se producen las siguientes reacciones a pH inferior a 3 (Lee C. y col. 2009, Pignatello J. y col. 1999):



Las especies oxidantes generadas en el proceso Fenton (radical hidroxilo mayoritariamente), son capaces de reaccionar con compuestos orgánicos de distinta naturaleza, como por ejemplo antibióticos; en ellos, el porcentaje de degradación dependerá fundamentalmente de pH, temperatura y concentración de reactivos ( $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$ ). Por una parte, el rango de pH óptimo en la degradación de compuestos orgánicos mediante el proceso Fenton ha quedado establecido en un rango de 3.5 a 5 según lo publicado en diversos trabajos (Oliveira R. y col. 2006, Homem V. y col. 2010). La concentración de  $Fe^{2+}$  y  $H_2O_2$  también influye en la velocidad de degradación, ya que algunos estudios afirman que al incrementar la concentración de reactivo, la velocidad del proceso se ve aumentada (Homem V. y col. 2010, Masomboon N. y col. 2011, Sabour M.R. y col. 2011). Además, el proceso Fenton es térmico, como ya se ha demostrado en algunos estudios de degradación variando la temperatura, y determinando de esta forma las condiciones térmicas óptimas (Homem V. y col. 2010, Wang Z. y col. 2011, Zhou L. y col. 2011).

En cuanto a la aplicación de estos procesos, cabe destacar la efectividad del tratamiento Fenton en la degradación de antibióticos como la enrofloxacin, sulfamethoxazole, amoxicilina, ampicilina y cloxacilina (Elmolla E. y col. 2009, Guinea E. y col. 2009, Homem V. y col. 2011), o bien, en su utilización sobre colorantes, tales como el Orange II, Reactive Red HE-3B y azul de metileno donde se consigue

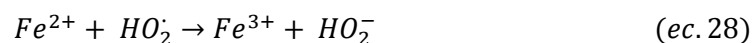
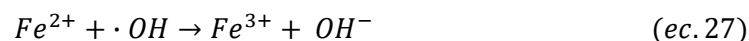
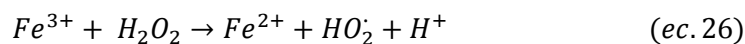
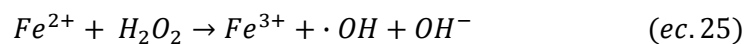
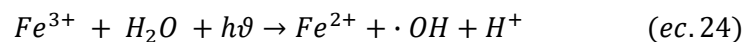
decolorar completamente el efluente en intervalos de tiempo relativamente cortos (Soon A.N. y col. 2011, Liu J. y col. 2011).

Por otra parte, las aguas residuales generadas en procesos industriales también pueden ser tratadas por procesos Fenton, como por ejemplo, efluentes generados en la industria papelera (Catalkaya E.C. y col. 2007, Wang Z. y col. 2011), o bien, sobre aguas residuales que contienen compuestos fenólicos, destacando el tratamiento de efluentes derivados de la industria del aceite como es el caso del alpechín (Özdemir C. y col. 2010, Martins R.C. y col. 2011).

Además, los lixiviados generados en vertederos que pueden llegar a contaminar aguas subterráneas, por lo que ciertos estudios se han centrado en el tratamiento de dichos efluentes (Neyens E. y col. 2003, Trujillo D. y col. 2006).

#### 1.5.6. PROCESO FOTO-FENTON

El mecanismo del proceso foto-Fenton, cuyo pH de trabajo óptimo es de 2.8, se inicia a partir de las especies férricas generadas en el proceso Fenton (ec. 15). En la primera etapa, se produce la generación de radicales hidroxilo en medio acuoso debido a la acción de la radiación (ec. 24). A continuación, las especies ferrosas vuelven a reaccionar con el peróxido de hidrógeno, generando nuevos radicales (ec. 25). Sin embargo, pueden darse otro tipo de reacciones secundarias, donde se generan especies que presentan un potencial de oxidación inferior al radical hidroxilo (ec. 26-28) (Sarria V. y col. 2003, Sun Y. y col. 1993):



Los procesos foto-Fenton han sido aplicados en una gran variedad de efluentes industriales, entre ellos, aguas residuales generadas en la industria textil (Rodríguez M. y col. 2002, Bandala E.R. y col. 2008, Vilar V.J.P. y col. 2011), efluentes de elevada carga orgánica generados en la industria del aceite de oliva (Justino C. y col. 2010, Ahmed B. y col. 2011), aguas contaminadas con plaguicidas procedentes del lavado

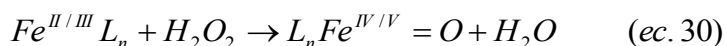
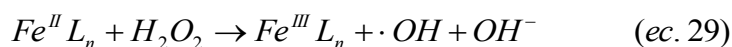
de recipientes fitosanitarios (Al Momani F.A. y col. 2007, Zapata A. y col. 2010). Además, debido a la detección de contaminantes emergentes en las aguas naturales, ha surgido interés en cuanto a estudios de procesos foto-Fenton que permitan su eliminación (Klamerth N. y col. 2010a, Klamerth N. y col. 2010b).

Los tratamientos en planta piloto han resultado ser efectivos frente a distintos tipos de contaminantes como clorofenoles (Pera-Titus M. y col. 2004, Bayarri B. y col. 2007), o plaguicidas comerciales, ya que los principios activos de estos productos son eliminados en un corto intervalo de tiempo (Oller I. y col. 2006, Pérez M.H. y col. 2006, Maldonado M.I. y col. 2007, Amat A.M. y col. 2009, Soler J. y col. 2009), aunque en realidad, el interés de esta aplicación radica en el acoplamiento de estos procesos a un tratamiento biológico, es decir, aplicar tratamientos oxidantes hasta el punto de que los compuestos formados sean biodegradables (Arques A. y col. 2007, Ballesteros M. M. y col. 2008, Oller I. y col 2011).

### 1.5.7. PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON EN MEDIO NEUTRO

La aplicación de estos procesos en condiciones ácidas reducen la viabilidad en tratamientos a gran escala, ya que los costes de operación se incrementan considerablemente (Comninellis C. y col. 2008, Santos-Juanes L. y col. 2011). Por ello, surge la necesidad de estudiar la viabilidad de las sales de hierro en disolución en aguas naturales sin modificación de pH. Por una parte, se ha estudiado la aplicación de minerales ricos en hierro para la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno a pH neutro, donde la generación de especies oxidantes se produce en la superficie del óxido de hierro (Valentine R.L. y col. 1998, Yeh C. K.-J. y col. 2004).

Además, se propone la utilización de ciertos complejantes del hierro para mantenerlo disuelto en medios próximos a la neutralidad (Collins T.J. 2002, Lee C. y col. 2009), actuando según el mecanismo propuesto en las siguientes reacciones (Engelmann M.D. y col. 2003, Chen X. y col. 2011):





- **Ácido etilendiamintetracético (EDTA)**

Por otra parte, el agente quelante comúnmente utilizado es el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) (Figura 1.5.6.1) con el que las especies de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  pueden formar complejos estables en condiciones próximas a la neutralidad (Buettner G.R. y col. 1983, Xue X. y col. 2009).

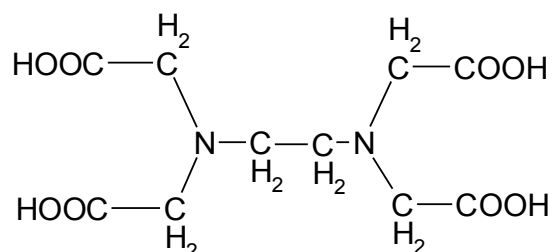
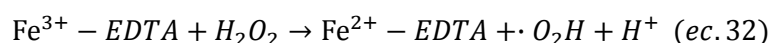
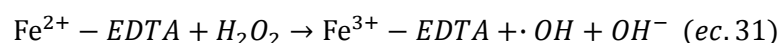


Figura 1.5.6.1.: EDTA

De esta forma, el hierro complejado con EDTA que se encuentra en disolución, es capaz de catalizar la descomposición del peróxido de hidrógeno y por lo tanto, generar las especies oxidantes (ec. 31 y 32). Un claro ejemplo de esta aplicación es el tratamiento de compuestos fenólicos (Kwon B.G. y col. 2009, Xue X. y col. 2009).



- **Policarboxilatos**

Los ácidos policarboxílicos presentan tendencia a formar complejos con cationes multivalentes, siendo el ácido oxálico uno de los compuestos con mayor capacidad de quelación (Kayashima T. y col. 2002).

Se ha demostrado que, en los procesos foto-Fenton en medio neutro son importantes los compuestos capaces de formar complejos estables con el hierro, como es el caso del ácido maleico (Vukosav P. y col. 2010), ácido tartárico (Gyliené O. y col. 1997) y ácido cítrico (Chen Y. y col. 2011), donde en el caso de trabajar en condiciones próximas a la neutralidad con ácido cítrico se consiguen mayores porcentajes de degradación de bisfenol A, a pesar del bajo grado de mineralización obtenido (Álvarez P.M. y col. 2010). Sin embargo, en procesos de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  para la degradación de bisfenol A, en presencia de ácidos

carboxílicos y óxidos de hierro, disminuye la eficiencia respecto al tratamiento realizado exclusivamente con el fotocatalizador (Rodríguez E.M. y col. 2011).

- **Quitosano**

Otro de los compuestos utilizados en los procesos Fenton modificados es el quitosano (Figura 1.5.6.2), un compuesto nitrogenado que se obtiene a partir de la desacetilación de la quitina (Figura 1.5.6.3), polisacárido que forma parte de una gran variedad de invertebrados marinos y terrestres, incluso, de una parte de organismos del reino vegetal (Nghah W.S.W. y col. 2006, Souza C.P. y col. 2011).

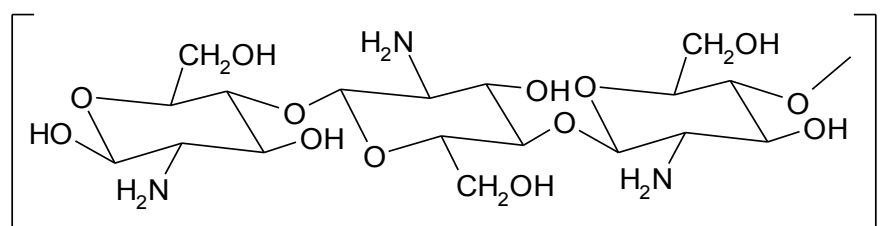


Figura 1.5.6.2: Quitosano

El quitosano obtenido presenta propiedades policationicas interesantes, ya que los grupos amino e hidroxilo son claves para la interacción con las especies cargadas, posibilitando la formación de compuestos de coordinación (Ravi Kumar M.N.V. y col. 2004, Rinaudo M. 2006). Por otra parte, también se ha estudiado el entrecruzamiento (Figura 1.5.6.5.) de este polisacárido utilizando glutaraldehído (Figura 1.5.6.4.), lo que permite mejorar la resistencia del quitosano frente a diferentes compuestos químicos, tanto ácido como básicos (Nghah W.S.W. y col., 2006, Nghah W.S.W. y col. 2008). Por ello, su aplicación en procesos Fenton y foto-Fenton modificados ha presentado buenos resultados, tanto en el tratamiento de colorantes como de compuestos clorados (Tao X. y col. 2008, Lee Y. y col. 2010).

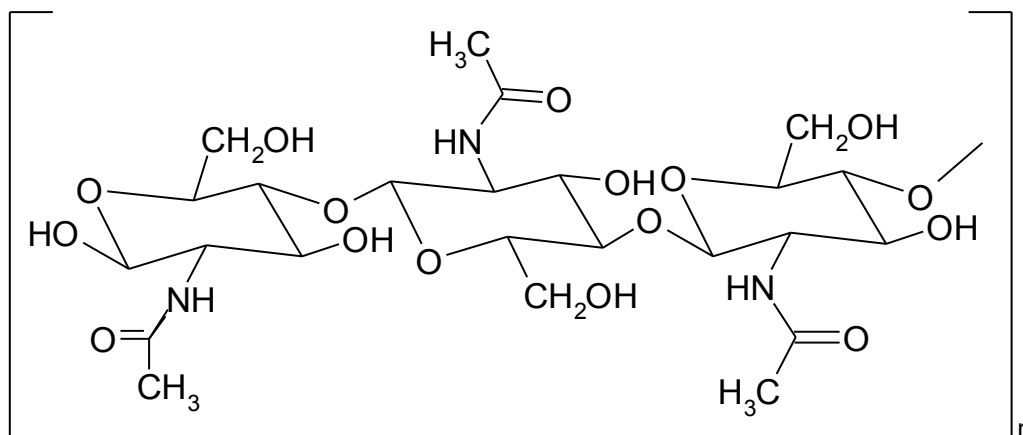


Figura 1.5.6.3: Quitina

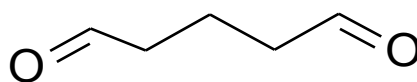


Figura 1.5.6.4: Glutaraldehído

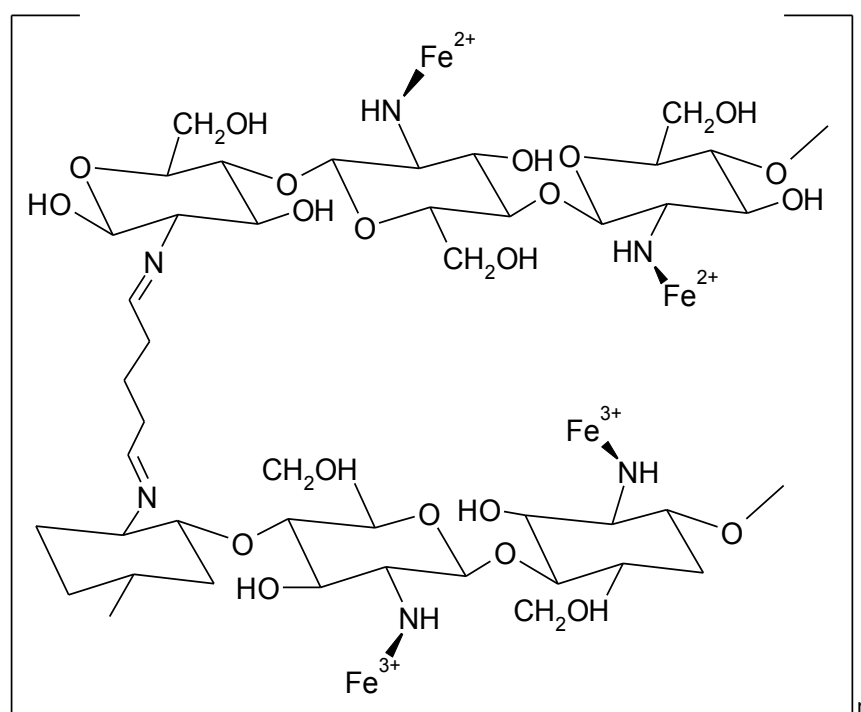


Figura 1.5.6.5: Entrecruzamiento de las cadenas de quitosano e interacción con cationes

Además, el tratamiento utilizando quitosano soportado sobre paladio ha resultado ser muy eficiente en la degradación de clorofenol (Vincent T. y col. 2003), nitrofenol (Vincent T. y col. 2004) y nitrotolueno (Blondet F. P. y col. 2008).

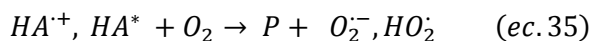
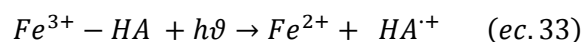
- **Sustancias húmicas**

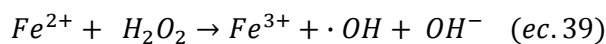
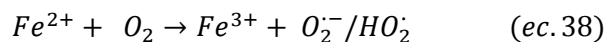
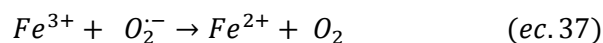
En el medio natural, también se encuentran ciertas sustancias capaces de interaccionar con iones metálicos a pH neutro, y por lo tanto, se presentan como una alternativa en los procesos Fenton modificados. Este es el caso de las sustancias húmicas, las cuáles se caracterizan por ser especies coloreadas de elevado peso molecular y por ser capaces de formar complejos con iones metálicos ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), así como de absorber una gran variedad de microcontaminantes (plaguicidas, PCBs, ftalatos,...). Además, estas sustancias se obtienen a partir de transformaciones bioquímicas de residuos tanto vegetales como animales (David Gara P. M. y col. 2009, Rodríguez F.J. y col. 2011).

Sin embargo, el término de sustancias húmicas es muy amplio, ya que se puede establecer una clasificación en función de su solubilidad (David Gara P. M. y col. 2009; Davies G. y col. 1997): ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, huminas.

- Los ácidos húmicos representan la fracción de sustancias húmicas que son solubles a pH superiores a 2; Generalmente son extraídos del suelo y presentan una coloración que varía entre marrón y negro en función de la concentración.
- Los ácidos fúlvicos se caracterizan por ser solubles en cualquier rango de pH, por lo que mediante un proceso de acidificación pueden ser separados de los ácidos húmicos.
- Las huminas son compuestos que son incapaces de disolverse en cualquier medio.

La interacción entre los iones metálicos y los ácidos húmicos, forman un complejo que en presencia de radiación inician la transferencia electrónica, y generan a través de un mecanismo de reacción en cadena las especies oxidantes capaces de degradar contaminantes orgánicos, tal y como resumen las siguientes reacciones (Gaberell M. y col. 2003, Ou X. y col. 2007, Ou X. y col. 2009):





Donde C: Contaminantes.

P: Productos.

El efecto de los ácidos húmicos (HA) en los procesos Fenton modificados es evidente, ya que se han conseguido mayores porcentajes de degradación de compuestos orgánicos en medio neutro, así como en el tratamiento foto-Fenton de residuos farmacéuticos aprovechando la radiación solar (Georgi A. y col. 2007, Klamerth N. y col. 2011).

Las condiciones de trabajo influyen en gran medida en el rendimiento del tratamiento de contaminantes, ya que la efectividad de las sustancias húmicas va a depender del pH del medio. De hecho, algunos estudios muestran degradaciones de tolueno y xileno elevadas en el tratamiento Fenton convencional (pH=3.5), mientras que en esas mismas condiciones y en presencia de ácidos húmicos, la degradación se ve reducida a la mitad. Además, los tratamientos realizados a pH neutro no resultan efectivos, sin embargo, la adición de sustancias húmicas hace que se obtengan resultados similares al proceso Fenton convencional (Georgi A. y col. 2007, Lipczynska-Kochany E. y col. 2008).

Por otra parte, la efectividad de estos procesos no queda reflejada únicamente en el tratamiento de contaminantes orgánicos, ya que se ha demostrado su eficiencia en la degradación de compuestos cianurados y de algunos metales. Concretamente, el tiocianato y el cianuro, son compuestos que alcanzan degradaciones elevadas en tratamientos Fenton a pH neutro con ácidos húmicos, así como en la degradación de arsénico (Kochany J. y col. 2007, Lipczynska-Kochany E. y col. 2008).

### **1.5.8. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA COMO ALTERNATIVA**

La aplicación de AOP se presenta como una alternativa real a los tratamientos utilizados convencionalmente, quedando esta afirmación justificada por las siguientes razones:

- En algunos tratamientos, se consigue degradar casi completamente el contaminante hasta la formación de CO<sub>2</sub> (mineralización completa) (Malato S. y col. 2000, Malato S. y col. 2003a).
- Es posible realizar acoplamiento a un tratamiento biológico, ya que permitiría reducir los costes de operación (Malato S. y col. 2009, Oller I. y col. 2011) degradando los contaminantes hasta alcanzar la biodegradabilidad deseada.
- Las condiciones de operación no son complejas, ya que se trabaja en condiciones atmosféricas, y además, se realiza el aprovechamiento de energías renovables como es el caso de la radiación solar para la activación del fotocatalizador (Malato S. y col. 2002, Atheba P. y col. 2009, Blanco J. y col. 2009, Chong M.N. y col. 2010).
- En el caso de la fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub>, éste es estable en un rango de pH muy amplio, por lo que junto a su bajo coste parece ser idóneo para su aplicabilidad en estos tratamientos (Gogate P. R. y col., 2004, Konstantinou I.K. y col. 2004).
- Aplicación de bajas concentraciones de reactivos, por lo que se evita la generación de grandes cantidades de residuos (Homem V. y col. 2010, Klamerth N. y col. 2010b).
- Elevada eficiencia en la degradación de compuestos halogenados, los cuáles presentan altas toxicidades en fangos activos (Gogate P. R. y col., 2004, Pera-Titus M. y col. 2004).
- Las especies oxidantes generadas durante el tratamiento (radicales hidroxilo), no presentan una elevada selectividad en cuanto al compuesto a degradar (Mantzavinos D. y col. 2004, Malato S. y col. 2009), por lo que son capaces de oxidar una gran variedad de compuestos orgánicos.

### **1.5.9. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA ACOPLADOS A UN TRATAMIENTO BIOLÓGICO**

Actualmente, los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP), definidos como procesos capaces de generar especies reactivas de alto poder oxidante como el radical hidroxilo, se presentan como una alternativa a los tratamientos convencionales. No obstante, estos procesos también pueden combinarse con procesos biológicos (Mantzavinos D. y col., 2004, Oller I. y col. 2011) proporcionando una herramienta de tratamiento de aguas muy interesante. Las propiedades de las aguas residuales a tratar son el primer punto a tener en cuenta, ya que influirá en el tipo de tratamiento que se tendrá que aplicar, las características que presentan las aguas residuales industriales difieren entre sí mucho más que en las aguas residuales domésticas (muy similares en cuanto a su composición). Por lo tanto, el tratamiento de efluentes industriales presenta una gran complejidad debido a la variabilidad tanto en su composición y como en la concentración de los compuestos presentes (Zapata A. y col. 2010, Oller I. y col. 2011).

Existen dos posibilidades de acoplamiento de estos procesos: se puede aplicar un proceso AOP hasta detoxificación y aumento de biodegradabilidad, esto es pretratamiento AOP (AOP/Biológico) o se puede aplicar un AOP como post-tratamiento de un proceso biológico (Biológico/AOP).

La combinación de tratamientos (AOP/biológico) presenta varias posibilidades de acoplamiento en el proceso de degradación. Se podría incluir los Procesos de Oxidación Avanzada en la secuencia de tratamientos físicos, químicos y biológicos, donde la optimización de los procesos, implica la reducción de costes en el tratamiento AOP, y además, maximizar eficiencia del proceso biológico (Augugliaro V. y col. 2006, Oller I. y col. 2011).

Por otra parte, las características de cada tratamiento individual deben ser consideradas previamente al acoplamiento, tales como el tipo de oxidante químico a utilizar, por ejemplo, en los procesos Fenton y foto-Fenton (Liu R. y col. 2007, Zimbron J.A. y col. 2009), formación de intermedios de reacción tóxicos (Trgovcich B. y col. 1983, Malato S. y col. 2003b), cambios en el comportamiento del contaminante, tipo de población bacteriana que interviene en la degradación biológica, utilización de cultivos aclimatados o no aclimatados (Bowers A.R. y col. 1989, Çiğgin A.S. y col. 2011), o incluso, la aplicación de tratamientos anaerobios (Adams C. D. y col. 1994, Cao W. y col. 2011).

Plantearse el tratamiento de un agua real directamente es muy complejo, por ello se hace necesario realizar estudios previos con efluentes sintéticos que aporten información detallada de los procesos de degradación antes de realizar tratamientos con aguas residuales reales; ejemplos de estos estudios en aguas de diferente naturaleza han sido llevado a cabo por distintos investigadores (Maldonado M.I. y col. 2006, Dantas R.F. y col. 2007, González O. y col. 2007). La evaluación de la eficiencia en procesos combinados requiere la optimización individual de cada etapa. En el caso de la etapa AOP, existen diferentes parámetros a considerar como el grado de oxidación de los compuestos orgánicos, o el porcentaje de mineralización de la mezcla, o la desaparición de algún contaminante especialmente problemático o. Sin embargo, el objetivo de estas técnicas de oxidación avanzada también podría ser la reducción de la toxicidad, puesto que ayuda a definir y optimizar los procesos que irán acoplados a una degradación biológica (Chelme-Ayala P. y col. 2010, Oller I. y col. 2011). Este será uno de los parámetros más importantes en los procesos acoplados.

Actualmente se han descrito diferentes tipos de aguas residuales a las que se les podría aplicar una combinación de procesos de oxidación avanzada y un tratamiento biológico. Por ejemplo, este tipo de acoplamientos se podrían utilizar en efluentes que contienen compuestos resistentes a la degradación biológica (polímeros solubles) debido a su gran tamaño (Kearney P.C. y col. 1988, Kiwi J. y col. 1993, Scott J.P. y col. 1995). Por otra parte, también es aplicable a aguas residuales que contienen elevadas concentraciones de materia orgánica biodegradable y poca cantidad de compuestos persistentes. También cabe la posibilidad de tratar efluentes que contienen compuestos tóxicos para algunos tipos de microorganismos, o bien, efluentes que contengan compuestos que inhiban el crecimiento microbiano (Scott J.P. y col. 1995, Badawy M.I. y col. 2009, Oller I. y col. 2011).



## **2.- OBJETIVOS**

*“La ciencia es el alma de la prosperidad de las naciones y la fuente de vida de todo progreso”.*

Louis Pasteur (1822-1895) Químico y microbiólogo francés.

## **2.-OBJETIVOS**

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es la descontaminación de aguas naturales por fotocátalisis solar.

A su vez, se establecen dos subobjetivos:

- Eliminación de contaminantes biológicos en aguas naturales, concretamente, el tratamiento de aguas que contienen larvas de mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*) mediante procesos fotocatalíticos ( $\text{TiO}_2$  y foto-Fenton) a escala de laboratorio, buscando el tratamiento más adecuado y eficaz para escalar posteriormente al tratamiento en la planta piloto.
- Eliminación de contaminantes químicos en aguas naturales, centrándonos en contaminantes emergentes y abordando el estudio tanto en aguas sintéticas, como en agua real de salida de EDAR, mediante la aplicación de distintos Procesos solares de Oxidación Avanzada (AOPs).

Esta investigación se encuentra enmarcada dentro de los siguientes proyectos de investigación: “Control del mejillón cebra y sus afecciones en la cuenca del Ebro” financiado por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (100/RN08/03.4) “Estudio del Efecto en Procesos de Autodepuración de Especies Reactivas Presentes en Aguas Naturales” financiado por la Universidad Politécnica de Valencia (PAID-05-09-003-581) e “Integración de procesos de fotocátalisis solar en la depuración biológica de aguas residuales para la eliminación de contaminantes emergentes” (EDARSOL) (CTQ2009-13459-C05-03) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

Los objetivos específicos que se plantean en esta Tesis Doctoral son los siguientes:

1. Caracterizar las aguas procedentes del río Ebro mediante determinación de pH, conductividad y carbono orgánico total.

2. Analizar la viabilidad de los procesos que implican la utilización de sales de hierro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) en condiciones próximas a la neutralidad. y, el comportamiento de los diferentes estados de oxidación del hierro en distintas condiciones de pH.
3. Identificar y cuantificar larvas de mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*) en muestras procedentes de embalses que pertenecen a la cuenca del río Ebro.
4. Evaluar los daños estructurales causados por los tratamientos de fotocátalisis solar, en las larvas de mejillón cebra.
5. Estudiar la tasa de decaimiento de peróxido de hidrógeno en agua de regadío, y analizar la viabilidad de tratamientos foto-like-Fenton previos al riego de diferentes plantaciones.
6. Estudiar el efecto de fotólisis por exposición solar sobre las aguas que contienen larvas de mejillón cebra.
7. Analizar la capacidad de oxidación de varios tipos de sales y oxidantes (ácido peracético y peróxido de hidrógeno) sobre las larvas de *Dreissena polymorpha*.
8. Determinar en ensayos realizados en laboratorio, la viabilidad de los Procesos de Oxidación Avanzada solar ( $\text{TiO}_2$ , foto-Fenton en medio neutro) en el tratamiento de aguas que contienen larvas de *Dreissena polymorpha*, y seleccionar las mejores condiciones de tratamiento para escalar a planta piloto.
9. Estudiar la viabilidad del proceso de eliminación de larvas en planta piloto en las condiciones obtenidas a escala de laboratorio.
10. Seleccionar contaminantes emergentes de distintos tipos y características presentes en aguas de salida de EDAR.
11. Determinar el posible mecanismo de degradación de los contaminantes emergentes investigados.

12. Evaluar la velocidad de degradación de los contaminantes emergentes en medios próximos a la neutralidad, y teniendo en cuenta la posible influencia de especies presentes (carbonatos y bicarbonatos) en las aguas de salida de decantador secundario.
13. Determinar mediante la técnica analítica GC-MS los posibles intermedios de reacción obtenidos en el proceso de fotocátalisis solar.
14. Analizar la toxicidad (por inhibición de luminescencia de *Vibrio fischeri*) en diversos puntos del tratamiento de contaminantes emergentes observando su evolución.
15. Estudiar la influencia de la concentración inicial de contaminantes emergentes presentes en las aguas residuales, así como el tratamiento de aguas sintéticas y fortificadas con contaminantes emergentes a concentraciones próximas a las que se encuentran en aguas de salida de EDAR (10 µg/L).
16. Aplicar el tratamiento seleccionado como más adecuado sobre aguas de salida de decantador secundario sin fortificar, cuya concentración de contaminantes emergentes se encuentra a niveles de traza (ng/L-µg/L).



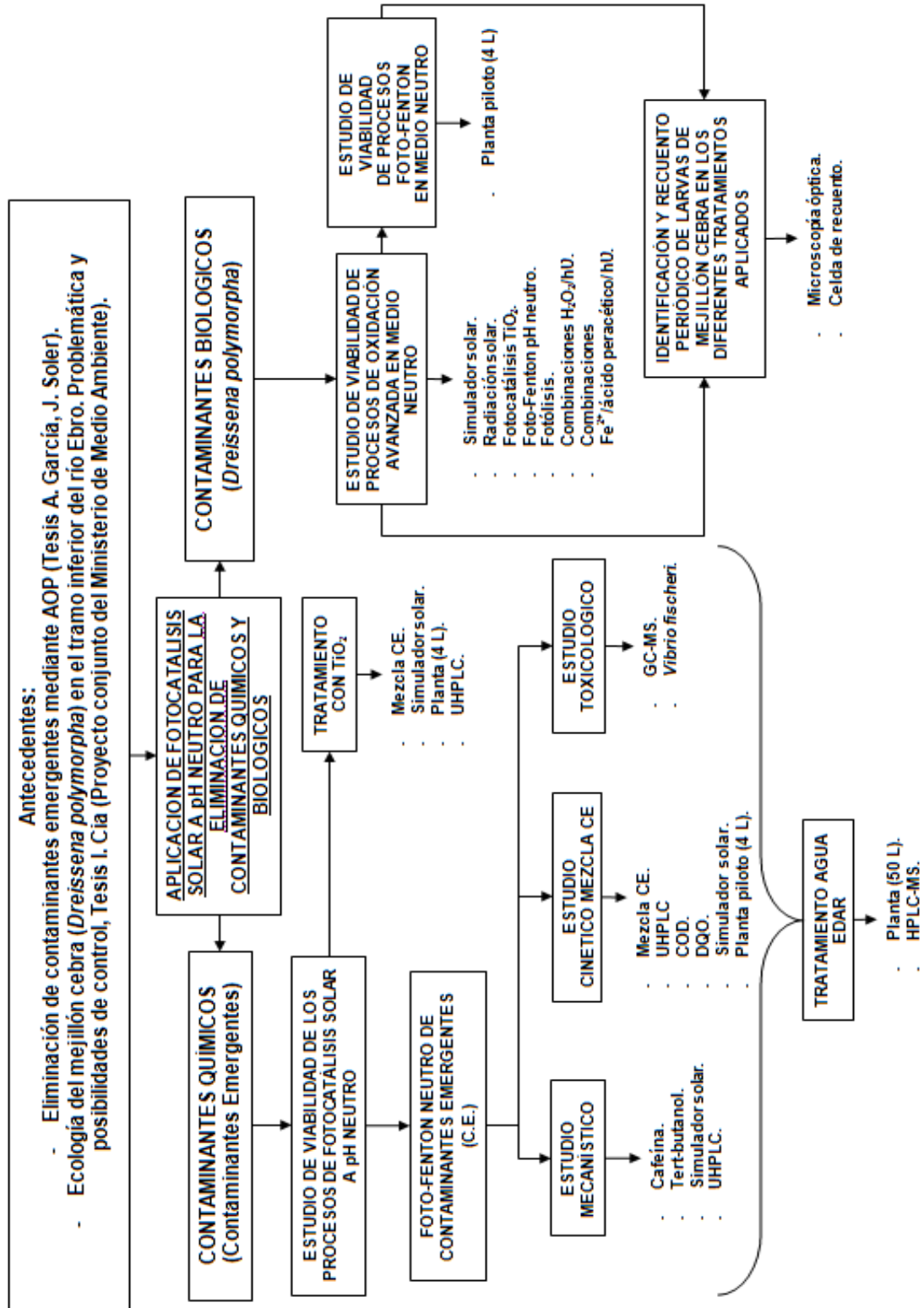
### **3.- PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

*“En principio, la investigación necesita más cabezas que medios”.*

Severo Ochoa (1905-1993) *Médico español.*



3.- PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN





#### **4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

*“El nacimiento de la ciencia fue la muerte de la superstición”.*

Thomas Henry Huxley (1825-1895) Zoólogo inglés.

## 4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1. REACTIVOS Y MATERIAL

#### REACTIVOS QUÍMICOS

Los disolventes y reactivos químicos empleados en las técnicas analíticas tienen el grado de pureza analítico. De esta forma, en la siguiente tabla se muestran cada una de las características de estos compuestos:

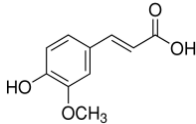
PRODUCTO	ESTRUCTURA QUÍMICA	RIQUEZA	PROCEDENCIA	TÉCNICA ANALÍTICA
DISOLUCIÓN TAMPÓN ACETATO/ACÉTICO	$\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}$	DISOLUCIÓN	PANREAC	CUANTIFICACIÓN DE HIERRO
ÁCIDO ASCÓRBICO	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	99%	PANREAC	CUANTIFICACIÓN DE HIERRO
OXISULFATO DE TITANIO	$\text{TiOSO}_4$	GRADO ANALÍTICO	FLUKA	CUANTIFICACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO
ÁCIDO FERÚLICO		99%	SIGMA-ALDRICH	ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN
ÁCIDOS HÚMICOS	POLÍMEROS DE CADENA LARGA	GRADO ANALÍTICO	SIGMA-ALDRICH	ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN
ÁCIDO SULFÚRICO	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98%	PANREAC	HPLC
SULFATO FERROSO	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99%	PROLABO	FOTO-FENTON
CATALASA	CATALASE, FROM BOVINE LIVER	100 %	SIGMA-ALDRICH	ELIMINAR PERÓXIDO DE HIDRÓGENO RESIDUAL

Tabla 4.1.1 a: Reactivos utilizados

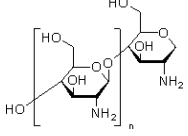
PRODUCTO	ESTRUCTURA QUÍMICA	RIQUEZA	PROCEDENCIA	TÉCNICA ANALÍTICA
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	$H_2O_2$	30% (v/v)	PANREAC	FOTO-FENTON
QUITOSANO		100%	SIGMA-ALDRICH	FOTO-FENTON
DISOLUCIÓN ESTÁNDAR DE pH	pH 4	ESTÁNDAR	CRISON	pH
DISOLUCIÓN ESTÁNDAR DE pH	pH 7	ESTÁNDAR	CRISON	pH
DISOLUCIÓN ESTÁNDAR DE pH	pH 9	ESTÁNDAR	CRISON	pH
SULFATO DE ZINC	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	99%	PROLABO	TOXICIDAD
CLORURO SÓDICO	$NaCl$	99%	SCHARLAU	TOXICIDAD
O-FENANTROLINA	$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$	$\geq 99\%$	SIGMA-ALDRICH	CUANTIFICACIÓN DE HIERRO

Tabla 4.1.1 b: Reactivos utilizados

PRODUCTO	ESTRUCTURA QUÍMICA	RIQUEZA	PROCEDENCIA	TÉCNICA ANALÍTICA
METANOL	CH <sub>3</sub> OH	GRADO HPLC	TEKNOKROMA	HPLC
ACETONITRILO	CH <sub>3</sub> CN	GRADO HPLC	TEKNOKROMA	HPLC/UHPLC
ÁCIDO PERACÉTICO	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	5% (p/v)	SOLVAY	TRATAMIENTO LARVAS
HIPOCLORITO SÓDICO	NaClO	15% en cloro activo	PANREAC	DESINFECCIÓN DE MATERIAL
GLUTARALDEHÍDO	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	25%	SIGMA-ALDRICH	TRATAMIENTO CON QUITOSANO
ÁCIDO FÓRMICO	HCOOH	85%	PANREAC	HPLC/UHPLC
NITRATO FÉRRICO	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	99%	PANREAC	TRATAMIENTO CON QUITOSANO
ACETONA	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	99%	PANREAC	TRATAMIENTO CON QUITOSANO

Tabla 4.1.1 c: Reactivos utilizados

En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado una mezcla de contaminantes emergentes, compuesta por principios activos de distintas familias (analgésicos, antibióticos, fungicidas, reguladores lipídicos, estimulantes, insecticidas, fármacos psiquiátricos). Los Procesos de Oxidación Avanzada a pH neutro fueron aplicados sobre estos contaminantes emergentes.

## CONTAMINANTES EMERGENTES

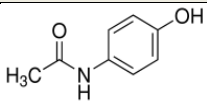
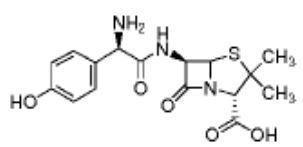
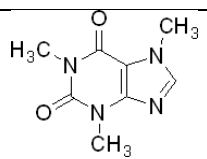
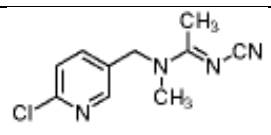
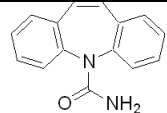
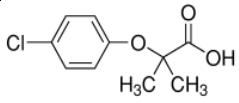
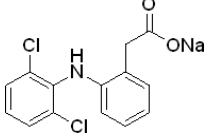
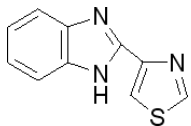
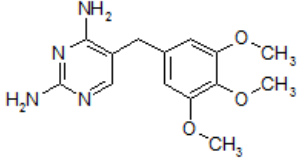
PRODUCTO COMERCIAL	PRINCIPIO ACTIVO	ESTRUCTURA QUÍMICA	RIQUEZA	PROCEDENCIA
BioXtra®	ACETAMINOFENO		≥99%	SIGMA-ALDRICH
Sigma®	AMOXICILINA		100%	SIGMA-ALDRICH
ReagentPlus®	CAFEÍNA		100%	SIGMA-ALDRICH
Epik®	ACETAMIPRID		20%	SIPCAM
Sigma®	CARBAMAZEPINA		100%	SIGMA-ALDRICH
Aldrich®	ÁCIDO CLOFÍBRICO		97%	SIGMA-ALDRICH
Sigma®	DICLOFENACO SÓDICO		97%	SIGMA-ALDRICH
Sigma®	TIABENDAZOL		99%	SIGMA-ALDRICH
Sigma®	TRIMETOPRIMA		≥98%	SIGMA-ALDRICH

Tabla 4.1.2: Contaminantes emergentes estudiados



## MEZCLAS DE CONTAMINANTES EMERGENTES

En la parte experimental de esta Tesis, se han utilizado dos diferentes mezclas de contaminantes emergentes (CE):

**MEZCLA 1:** Acetaminofeno, Cafeína, Amoxicilina, Acetamiprid, Carbamazepina y Ácido clofíbrico.

**MEZCLA 2:** Acetaminofeno, Cafeína, Diclofenaco, Acetamiprid, Tiabendazol y Trimetoprima.

## FOTOCATALIZADOR (TiO<sub>2</sub>)

El dióxido de titanio utilizado como fotocatalizador es el Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P-25 (CAS n° 13463/67/7) obtenido de la empresa Degussa cuyas características son muy concretas (Figura 4.1.1).

- pH = 3.5-4.5
- Porcentaje de humedad < 1.5%.
- Densidad aparente 130 g/L.
- Superficie específica (BET): 50 ± 15 m<sup>2</sup>/g.



Figura 4.1.1: Características del fotocatalizador empleado (TiO<sub>2</sub>)

## AGUA ULTRAPURA

El agua ultrapura (grado Milli-Q) utilizada para preparar las disoluciones se obtuvo del equipo Millipore Elix 3510, siendo el carbono orgánico disuelto inferior a 30 µg/L y la resistividad de 10-15 MΩ·cm.

## **FILTROS DE MEMBRANA DE POLIPROPILENO**

La filtración de las muestras a analizar se realizó con este tipo de filtro para evitar obturaciones en los equipos que emplean diferentes técnicas analíticas. Las características que presentan estos filtros de polipropileno son los siguientes:

- Tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ .
- Diámetro de 25 mm.



Figura 4.1.2: Características de los filtros de polipropileno

## **GASES**

En esta Tesis Doctoral, se emplearon dos equipos que requieren gases para poder llevar a cabo el análisis. Se utilizó oxígeno para la combustión en la determinación de carbono orgánico disuelto, cuya pureza es del 99% conteniendo concentraciones a nivel de trazas de hidrocarburos, CO y CO<sub>2</sub>. Por otra parte, se utilizó helio (de 99% de pureza) como gas portador en la técnica GC-MS para la determinación de intermedios de reacción.

## **CARTUCHOS DE EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA**

La cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas requiere la utilización de cartuchos de extracción. En este caso, se utilizaron cartuchos LiChrolut EN 200 mg de la marca Merck, cuya composición contiene una mezcla de etil-vinil-benceno y divinil-benceno como adsorbente.

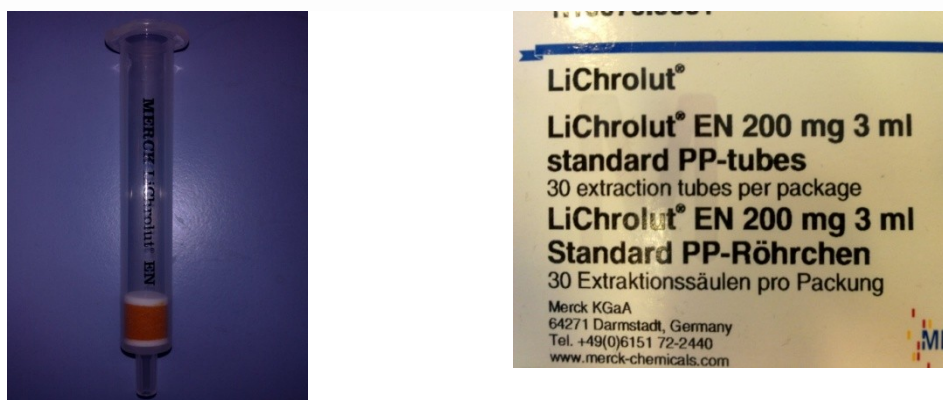


Figura 4.1.3: Cartuchos de extracción en fase sólida

## TEST DE PERÓXIDOS

El método colorimétrico fue utilizado para la detección de peróxido de hidrógeno de forma rápida, utilizando dos rangos de trabajo 1-100 mg/L y 0.5-25 mg/L  $H_2O_2$  suministrados por Merck.



Figura 4.1.4: Kits de test de peróxidos

## BACTERIAS LUMINISCENTES

Los ensayos de toxicidad se realizaron a través de la inhibición de la luminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* NRRL B-11177, suministradas por Macherey-Nagel GMBH & Co. KG. Cada vial comercial está compuesto por bacterias

liofilizadas, conservadas a baja temperatura (-18 a -20 °C) y que son regeneradas con una disolución salina en el momento del ensayo.



Figura 4.1.5: Bacterias luminiscentes (*Vibrio fischeri*)

#### 4.2. EQUIPOS DE ANÁLISIS

Los equipos utilizados para el análisis de las muestras se encuentran en las instalaciones del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, ubicado en la Escuela Politécnica Superior de Alcoy, donde se trabajó tanto en los laboratorios docentes como en el laboratorio de investigación del Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada que pertenece a dicho departamento.

##### pH-METRO

La medida de pH se realizó empleando el pH-metro (Figura 4.2.1) de la marca Crison (modelo pH meter BASIC 20+).



Figura 4.2.1: pH-metro

### BALANZA ANALÍTICA

Las operaciones de pesada realizadas en este trabajo se realizaron con una balanza analítica (Figura 4.2.2) de la marca SARTORIUS, cuyo rango de pesada es de hasta 200 g y su sensibilidad de 0.1 mg.



Figura 4.2.2: Balanza analítica

### CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)

La cuantificación analítica de cada uno de los contaminantes se realizó mediante un cromatógrafo líquido (Figura 4.2.3) que trabaja a alta presión y en fase reversa, con columna de tipo C18 (LiChrosphere 100 RP-18). Además, este equipo está constituido por un automuestreador (Autosampler L-7200), bomba (Pump L-7100) y un detector (Diode Array Detector L-7450).



Figura 4.2.3: Equipo de Cromatografía Líquida

## **CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ULTRA ALTA PRESIÓN (UHPLC)**

El seguimiento de la concentración de los contaminantes estudiados también se analizó por UHPLC (Plataforma Flexar UHPLC FX-10), cromatógrafo líquido de ultra alta presión (Figura 4.2.4) que trabaja en fase reversa, siendo la columna Brownlee Analytical DB C18 1.9  $\mu\text{m}$  30x2.1 mm. El equipo trabaja con automuestreador (S200 Autosampler Comm KIT-1022 PLUS), bomba eluyente A (Flexar FX 10 UHP PUMP), bomba eluyente B (Flexar FX 10 UHP PUMP MASTER), desgasificador de eluyentes (Desgasificador de vacío de 3 canales, FL) y detector UV (UV/VIS KIT-UHPLC Detector tubing).

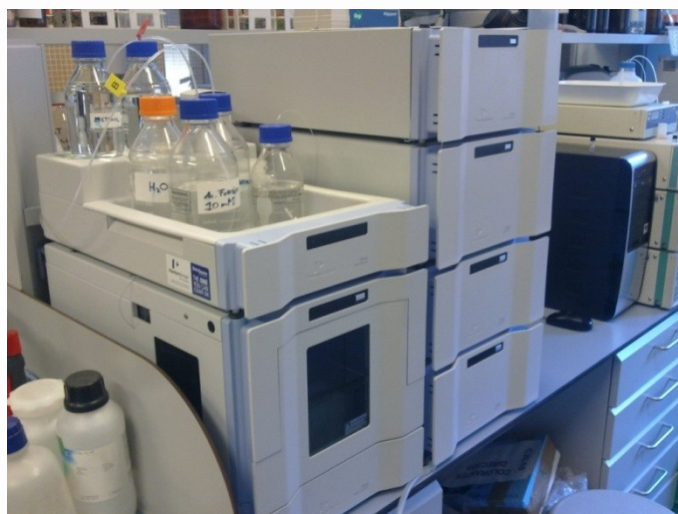


Figura 4.2.4: Cromatógrafo líquido de ultra alta presión

## **CROMATÓGRAFO DE GASES ACOPLADO AL ESPECTRÓMETRO DE MASAS**

El equipo utilizado en este tipo de técnica analítica es un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GCMS-QP2010S Shimadzu) (Figura 4.2.5).

Las características de la columna de este equipo son las siguientes:

- Columna Meta.X5 (Teknokroma).
- Longitud (30 m), diámetro (0.25 mm), fase estacionaria (0.25  $\mu\text{m}$ ).



Figura 4.2.5: Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS)

### **ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD) Y NITRÓGENO TOTAL (NT)**

Este equipo cuya marca y modelo son Shimadzu TOC-VCSH (Figura 4.2.6) mide el carbono orgánico disuelto (COD) y el nitrógeno total, y de esta forma, permite evaluar la mineralización de los contaminantes en las muestras líquidas durante el tratamiento aplicado. El analizador trabaja a altas temperaturas (950 °C) mediante la utilización de un catalizador de platino, por lo que la combustión genera CO<sub>2</sub> que es medido por un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) determinando el carbono total (CT).

Por otra parte, el ácido fosfórico es utilizado para acidificar la muestra y medir el carbono orgánico (CI). De esta forma, y automáticamente, el analizador nos proporciona el carbono orgánico disuelto (COD) a través de la siguiente diferencia:

$$\text{COD} = \text{CT} - \text{CI}$$



Figura 4.2.6: Analizador de Carbono Orgánico Disuelto

Además, este equipo tiene acoplado un módulo medidor de nitrógeno total (NT), donde se genera ozono que reacciona con los compuestos nitrogenados, y al llegar al detector de quimioluminiscencia (detectado en el IR, a 1200 nm) se obtiene la concentración total de nitrógeno en la muestra líquida.

#### **ANALIZADOR DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)**

La determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se ha realizado mediante kits preparados (Merck Spectroquant, Test en cubetas DQO), concretamente, en tubos de Pirex con calidad óptica donde se produce la digestión de la muestra. Una vez añadida la muestra, se tapan los tubos y se colocan en el termorreactor (Figura 4.2.7.a).





Figura 4.2.7.a: Termorreactor  
Spectroquant TR 620 MerckFigura 4.2.7.b: Medidor  
Spectroquant NOVA 60 Merck

El análisis de los resultados obtenidos en la digestión de la muestra se ha realizado empleando un fotómetro modelo SPECTROQUANT® PHOTOMETER NOVA 60 (Figura 4.2.7.b). Este equipo presenta un rango de medida 0.001-1.000 UA, donde la determinación se puede realizar en cubetas rectangulares, o bien, en los propios tubos de Pirex.

A pesar de que este equipo mide absorbancias o transmitancias de muestras, es capaz de proporcionarnos directamente valores de mg O<sub>2</sub>/L, ya que los resultados se basan en la ley de Lamber-Beer y la resolución de un ajuste por mínimos cuadrados de la relación entre la medida obtenida y unos patrones previamente utilizados.

## LUMINÓMETRO

En la medida de la intensidad de la bioluminiscencia emitida por *Vibrio fischeri* se ha empleado un fotomultiplicador, BioFix® Lumi-10 (Figura 4.2.8). Este fotomultiplicador presenta un detector de fotones de alta sensibilidad, con un rango de trabajo es de 380-630 nm, y para el que se han utilizado cubetas de dimensiones 50x12 mm. Además, este equipo presenta la posibilidad de realizar ensayos de mutagenicidad, biología molecular y bioquímicos, e incluso, permite el acople a un PC para el tratamiento de datos. Los resultados que se obtienen, pueden presentarse en forma de % de inhibición, % de estimulación o en unidades relativas de luz (RLU).



Figura 4.2.8: Luminómetro

## MICROSCOPIO ÓPTICO DE LUZ POLARIZADA

Para la evaluación del tratamiento de larvas de mejillón cebra, se utilizó un microscopio óptico de luz polarizada (Figura 4.2.9.a), así como una celda de recuento (Figura 4.2.9.b) para contabilizar las larvas viables en las muestras. Las especificaciones más importantes que presenta este equipo son oculares WF PL 10X/22 con ajuste de dioptría, revólver quíntuple, condensador ELWD (W. D. 72mm) N. A. 0.30, objetivos 4X, 10X, 20X y 40X, iluminación 6V/30W, cámara de vídeo y fotografía (Moticam 2300 3.0 M Pixel UXB 2.0) y filtros de 45 mm de interferencia azul y verde, así como densidad neutral.



Figura 4.2.9.a: Microscopio



Figura 4.2.9.b: Celda de recuento

## ESPECTROFOTOMETRO VISIBLE

Este tipo de técnica analítica permitió realizar medidas de absorbancia en longitudes de onda dentro del espectro visible (400-700 nm), concretamente, en la determinación de hierro por el método de la o-fenantrolina y el seguimiento de peróxido de hidrógeno en agua de regadío por reacción con  $\text{TiOSO}_4$ . Las características que presenta este equipo (Figura 4.2.10) son las siguientes:

- Modelo CE 1010.
- Rango de longitud de onda (325-1000 nm).
- Precisión de longitud de onda: 1nm.
- Sistema óptico: Littrow con monocromador holográfico de 1200 líneas/mm.
- Lámpara: Tungsteno.



Figura 4.2.10: Espectrofotómetro visible

### ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE DE BARRIDO

La determinación de la longitud de onda óptima para cada uno de los contaminantes emergentes estudiados se obtuvo mediante un espectrofotómetro de barrido Helios Gamma UV-Visible Termospectronic (Figura 4.2.11), equipado con una lámpara de deuterio (UV) y otra de wolframio (Visible). Este equipo permitió observar la evolución de la absorbancia de cada contaminante entre 200 y 700 nm, donde el máximo de absorción coincide con la longitud de onda óptima para la cuantificación en HPLC y UHPLC.



Figura 4.2.11: Espectrofotómetro de barrido

### **4.3. REACTORES SOLARES**

En esta Tesis Doctoral se ha utilizado tanto un simulador solar (escala de laboratorio) y dos plantas pilotos:

- Una planta piloto (4 L) situada en las instalaciones de la Escuela Politécnica superior de Alcoy.
- Otra planta piloto (50 L) ubicada en una Estación Depuradora de Aguas Residuales.

#### **ESCALA DE LABORATORIO**

- **Simulador solar**

En los tratamientos realizados a escala de laboratorio se empleó un simulador solar de la marca Oriel Instruments modelo 81160 (Figura 4.3.1), con una lámpara de Xenon que trabaja en un rango de potencia de 200-500 W produciendo un espectro uniforme que simula la luz solar. Este simulador tiene un reflector elipsoidal que recoge el 70% de la radiación producida. De esta forma, el haz (51x51 mm) de luz divergente recogido por las lentes.



Figura 4.3.1: Simulador solar

- **Captadores parabólicos compuestos**

Los captadores parabólicos compuestos (CPC) son captadores estáticos con una superficie reflectante que envuelve parte de un reactor tubular cilíndrico. Este tipo de captadores son económicos, simples y requieren una baja inversión inicial. Además, proporcionan las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un rango de concentración próximo a uno ( $FC = 1$ ), con lo que presentan las ventajas de los captadores cilindro parabólicos (estructura con una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz con forma de parábola y seguimiento solar en uno o dos ejes) y de los sistemas estáticos (Giménez J. y col. 1999, Ajona J.I. y col. 2000) evitando los inconvenientes asociados a cada tipo. Los CPCs con  $FC = 1$  captan toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (radiación directa y difusa) y la reconducen al reactor (Bandala E.R. y col. 2004). La luz reflejada por el CPC se distribuye hacia la parte posterior del receptor tubular con lo que prácticamente toda circunferencia del tubo receptor queda iluminada (Figura 4.3.2).

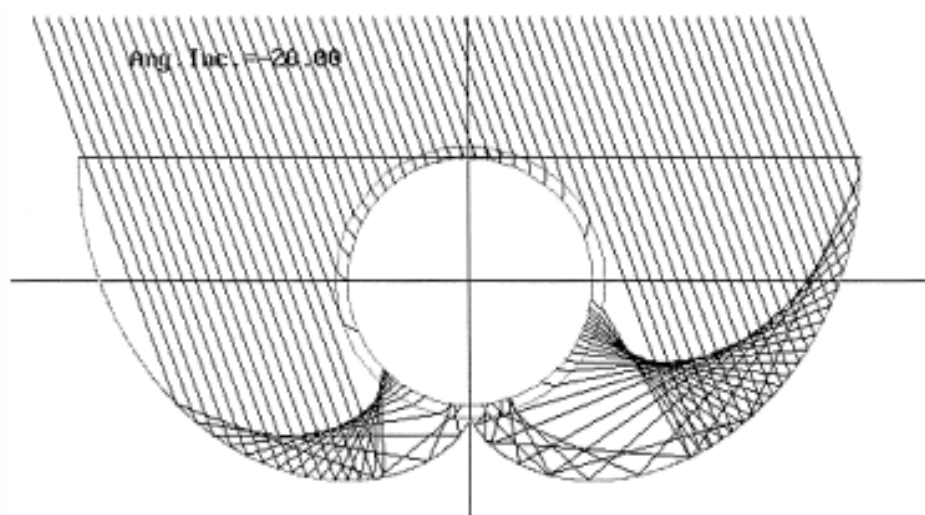


Figura 4.3.2: Radiación solar directa y reflejada en un CPC ( $FC = 1$ ) (Blanco J. y col. 1999)

La configuración del fotorreactor es tubular debido a la sencillez de manejo de fluido siendo el diámetro del tubo uno de los parámetros más importantes, ya que es importante garantizar una adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Normalmente, los diámetros empleados están en un rango de 25-50 mm, ya que superando este intervalo se favorece un excesivo volumen sin iluminar, con la consiguiente reducción

de la eficiencia general del proceso y diámetros menores aumentan considerablemente las pérdidas de carga. La forma en que la radiación incide sobre el catalizador y la longitud del camino óptico que sigue ésta en su interior es otro factor que influye considerablemente.

En los procesos de fotocátalisis, los reactores empleados deben tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia a la degradación. El principal objetivo de la superficie reflectante es dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de la misma y evitar pérdidas. Por lo tanto, en la construcción de estos reactores se emplean materiales como fluoropolímeros, materiales acrílicos, varios tipos de vidrio, borosilicato. Concretamente, en este trabajo se han utilizado reactores fotocatalíticos de vidrio Pyrex.

- **Planta piloto de fotocátalisis solar de 4L**

En los tratamientos de agua real fortificada a mayor escala se empleó una planta piloto SOLARDETOX<sup>®</sup> ACADUS-2005/0.25 (Figura 4.3.3), cuya composición con reflectores de aluminio anodizado hace que presente una gran resistencia a la corrosión.



Figura 4.3.3: Planta piloto de 4 L



Figura 4.3.4: Depósito de la planta piloto

La muestra a tratar se introduce en el depósito de la planta (Figura 4.3.4) mediante la acción de una bomba centrífuga impulsora PanWorld 5PX-Z de propileno reforzado con fibra de vidrio con rotor cerrado: para un correcto funcionamiento, la planta requiere un volumen mínimo de trabajo de 3.5 L para evitar la formación de

burbujas de aire. La planta piloto está compuesta por 4 tubos de borosilicato de 750 mm de longitud y 32 mm de diámetro, con un volumen de 0.6 L cada tubo, donde el volumen irradiado es de 1.83 L. Dichos tubos están colocados sobre una superficie de espejos de aluminio tipo CPC de 1 sol de concentración. La superficie útil de los tubos que es irradiada es de 0.257 m<sup>2</sup>, y se encuentran dispuestos con una inclinación de 30°. El volumen de trabajo en esta planta piloto varía entre 3.5 y 4.3 L, y la temperatura máxima de trabajo debe ser de 55 °C. El radiómetro ACADUS 85 acoplado en la parte superior de la planta, consta de un sensor ultravioleta de teflón, y mide la radiación solar en unidades de potencia/superficie (W/m<sup>2</sup>).

- **Planta piloto de fotocátalisis solar de 50L**

La planta piloto de 50 L SOLARDETOX<sup>®</sup> ACADUS-2006 (Figura 4.3.5) se ubicó en una Estación Depuradora de Aguas Residuales (Figura 4.3.6) ubicada en el sureste de España, ya que se realizaron tratamientos “in-situ” del agua de salida del decantador secundario, previo al tratamiento terciario de desinfección con lámpara UV.

Las etapas (Figura 4.3.7.) que presenta la planta de tratamiento de aguas residuales se enumeran a continuación:

LÍNEA DE AGUA:

- Entrada de agua bruta (cuchara bivalva electro-oleohidráulica).
- Bombeo de agua bruta (4 bombas sumergibles con capacidad para 1000 m<sup>3</sup>/h).
- Desbaste (2 rejas automáticas de 12 mm de luz libre entre pletinas y tornillo transportador compactador).
- Tamizado (2 tamizes rotativos de 1 mm de luz, capacidad 1000 m<sup>3</sup>/h, tornillo transportador compactador y contenedor de residuos).
- Desarenado-Desengrasado (2 unidades aireadas de 10m, clasificador lavador de tipo tornillo y concentrador de grasas).
- Tratamiento biológico (Reactor biológico: volumen por línea 5625 m<sup>3</sup>, 4 agitadores sumergibles de pala ancha, 3 soplantes de caudal unitario 5412 m<sup>3</sup>/h, 6 parrillas con 204 difusores/parrilla de burbuja fina).
- Decantación secundaria (2 decantadores de 20 m de diámetro).
- Tratamiento terciario (cámara de mezcla y floculación, 2 decantadores (con lamelas, no será laminares, 2 filtros de arena de 64 m<sup>2</sup> y desinfección mediante rayos UV).

LÍNEA DE FANGOS:

- Recirculación de fangos biológicos (4 bombas sumergibles de 167 m<sup>3</sup>/h de capacidad unitaria).
- Extracción de fangos en exceso (2 bombas sumergibles de 100 m<sup>3</sup>/h).
- Espesamiento de fangos (espesador de gravedad de 10 m de diámetro).
- Deshidratación de fangos (3 bombas de alimentación de 2-10 m<sup>3</sup>/h, 2 centrifugas de 8 m<sup>3</sup>/h, sistema de dosificación en continuo de polielectrolito, 2 unidades de bombas de tornillo y tolva de almacenamiento de fangos).
- Desodorización (desodorización del edificio de pretratamiento, deshidratación de fangos, espesador de fangos por extracción de aire y filtración a través de lecho de biomasa).

Las características de la planta piloto son similares a las descritas anteriormente para la planta de 4L; sin embargo, en este caso, la superficie irradiada es de 3.0 m<sup>2</sup> y el volumen irradiado de 24 L.



Figura 4.3.5: Planta piloto de fotocátalisis solar de 50 L



Figura 4.3.6: Ubicación de la planta piloto en la EDAR



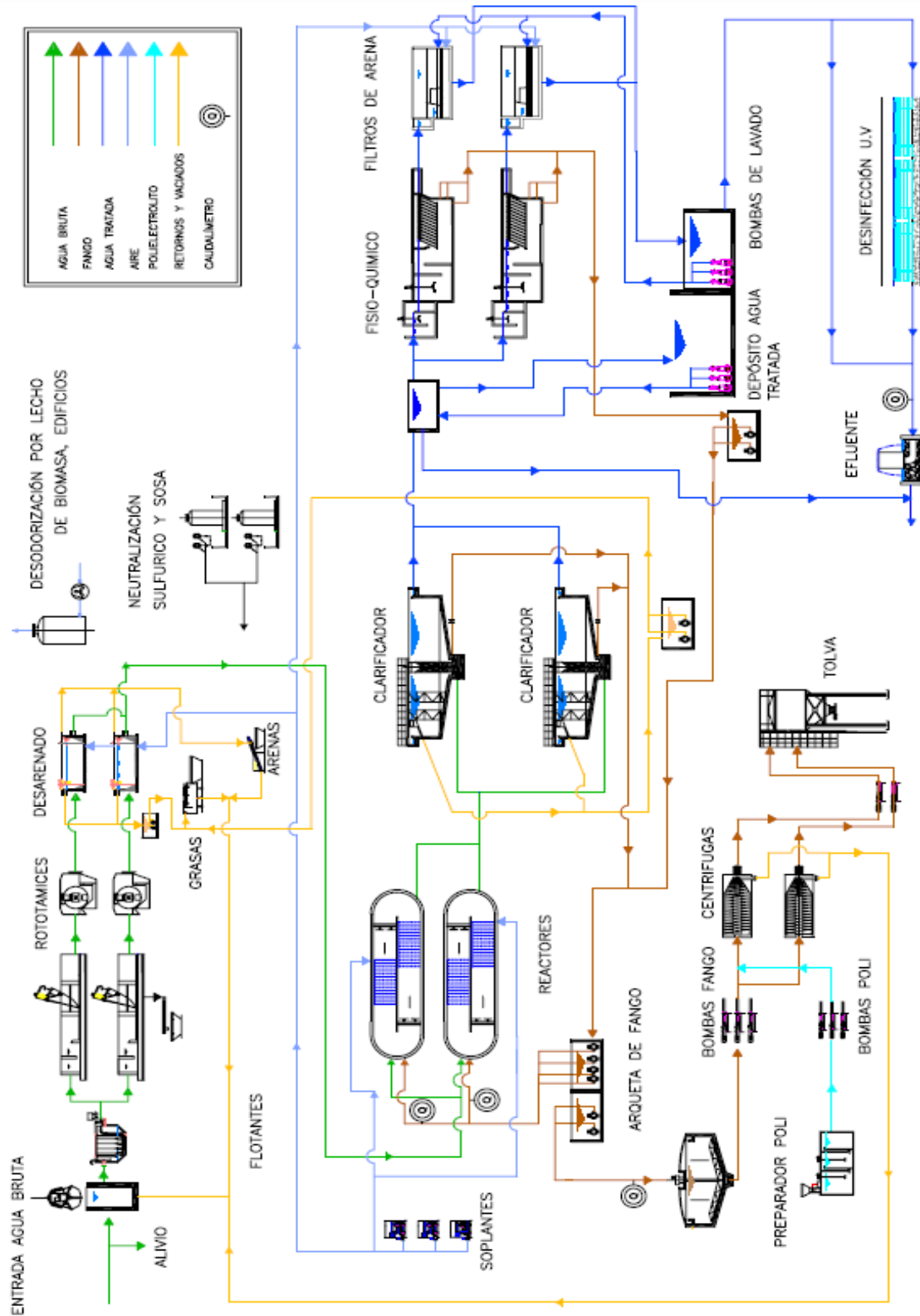


Figura 4.3.7: Diagrama de flujo EDAR (Fuente: Red Control S.L.)

#### **4.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS**

##### **CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)**

La concentración de los contaminantes emergentes estudiados es evaluada a través de la cromatografía líquida de alta resolución, por lo que se puede realizar el seguimiento de la concentración de ciertos compuestos durante el tratamiento fotocatalítico; además, el equipo tiene un detector Diodo Array que permite obtener cromatogramas a diferentes longitudes de onda en un único análisis.

En este tipo de técnica analítica, la fase móvil se bombea a alta presión por una columna que contiene partículas de fase estacionaria con diámetro 3-10  $\mu\text{m}$ . En esta Tesis, se ha trabajado en fase reversa, por lo que la fase estacionaria (C18) es menos polar que la fase móvil, los solutos más polares eluyen primero y la retención del soluto se incrementa aumentando la polaridad de la fase móvil. Esta puede estar compuesta por una mezcla de agua o ácido sulfúrico diluido y metanol o acetonitrilo. A la hora de seleccionar los eluyentes más adecuados hay que tener en cuenta las características del soluto (tamaño, polaridad y naturaleza iónica). Además, se puede trabajar de forma isocrática (en el caso de que la mezcla de eluyentes se mantenga constante durante el análisis), o en gradiente (si se modifica la composición durante el análisis). Cuando los compuestos salen de la columna y llegan al detector, se produce una señal proporcional a la concentración, por lo que esta técnica permite tanto la identificación como la cuantificación de los compuestos estudiados. Por lo tanto, en primer lugar se trabaja con patrones conocidos, obteniendo de esta forma el tiempo de retención característico del compuesto.

Antes de iniciar el análisis, es necesario acondicionar la muestra mediante la filtración con filtros de propileno para eliminar sólidos presentes en la disolución. Además, la adición de disolventes como el metanol, permite detener la reacción de degradación determinando la concentración del contaminante en un tiempo concreto del tratamiento.

En el seguimiento de una mezcla de contaminantes emergentes, se utilizó el siguiente programa en gradiente, con las longitudes de onda óptimas para cada compuesto:

tiempo (min)	Ácido fórmico (10 mM)	Acetonitrilo	Flujo (mL/min)
0	90 %	10 %	1
25	40 %	60 %	1
26	90 %	10 %	1
32	90 %	10 %	1

Tabla 4.4.1: Programa gradiente HPLC

Contaminante	Longitud de onda (nm)	Tiempo de retención (min)
Acetaminofeno	205	1.1
Cafeína	205	6.8
Amoxicilina	205	8.0
Acetamiprid	245	12.3
Carbamazepina	205	17.2
Ácido clofíbrico	225	20.8

Tabla 4.4.2: Longitud de onda óptima para cada compuesto y tiempo de retención HPLC

Etapas	Tipo de etapa	Tiempo (min)	Flujo (mL/min)	A (%)	B (%)
0	Equilibrado	4	0.3	97	3
1	Gradiente	2.5	0.3	90	10
2	Gradiente	4	0.3	30	70
3	Gradiente	1.5	0.3	97	3

Tabla 4.4.3: Programa gradiente UHPLC

Contaminante	Longitud de onda (nm)	Tiempo de retención (min)
Acetaminofeno	205	1.78
Cafeína	205	2.01
Amoxicilina	205	3.67
Acetamiprid	245	4.78
Carbamazepina	205	5.48
Ácido clofíbrico	225	6.00

Tabla 4.4.4: Longitud de onda óptima para cada compuesto y tiempo de retención UHPLC

### **CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (HPLC-MS-MS)**

Esta técnica analítica permite realizar la identificación y cuantificación de los contaminantes presentes en la muestra. Este tipo de estudio analítico fue realizado por los laboratorios de Red Control S.L., EPO (Empresa Promotora Observadora) que colabora en el proyecto y controla el funcionamiento de la EDAR.

Para este procedimiento analítico se requiere un volumen de muestra de 1 L, al que, en el caso de contener cloro residual, se añade 80 mg de tiosulfato sódico, para su conservación en refrigeración (Englert B. 2007, Ferrer I. y col. 2008).

El pretratamiento de la muestra también requiere un proceso de filtración para eliminar las partículas presentes, y seguidamente, acidificar hasta pH = 2 con HCl; para estabilizar la muestra se añade 500 mg de Na<sub>4</sub>EDTA (Englert B. 2007).

La extracción se realiza mediante la utilización de cartuchos de balance hidrófilo-lipófilo (HLB), donde los compuestos retenidos son extraídos con metanol y se concentra el extracto hasta llegar prácticamente a sequedad. El concentrado finalmente se ajusta a un volumen de 4 mL mediante la adición de metanol (0.1 % de ácido fórmico) (Englert B. 2007).

El extracto obtenido se analiza por HPLC-MS-MS, donde la separación cromatográfica se realiza utilizando una columna C18 y un programa en gradiente de elución (Eluyente A: H<sub>2</sub>O (0.1% ácido fórmico), Eluyente B: Metanol (0.1% ácido fórmico)). El proceso de ionización se realiza en modo ESI+ (positive electrospray ionization) y se realizan dos transiciones (MS-MS) para cada uno de los compuestos analizados (Ferrer I. y col. 2008). La identificación de los compuestos se realiza mediante el estudio de presencia de picos en ambas transiciones, siempre y cuando coincida con el tiempo de retención establecido en el análisis de patrones realizado previamente. Por ello, es necesario realizar rectas de calibrado para cada uno de los compuestos estudiados a partir de las áreas obtenidas en el análisis de los patrones.

### CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS)

La utilización de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas es muy útil para la identificación de productos de degradación en un determinado tratamiento. Además, este equipo proporciona información estructural por lo que posibilita la determinación de mecanismos de degradación de los compuestos que son objeto de estudio. La generación de espectros de masas se debe a la acción de la fuente de ionización de electrones, que fragmenta cada molécula. La comparación de espectros de la librería con los de la muestra permite la identificación de los compuestos presentes en la muestra. El tratamiento previo necesario para trabajar con este equipo es realizar una extracción en fase sólida (cartuchos de extracción), y posteriormente, añadir metanol para extraer los compuestos retenidos.

Para la mezcla de contaminantes emergentes se inyectó en modo split (1/10); con un flujo de gas portador de 12 mL/min se seleccionó la rampa de temperaturas que se observa en las siguientes tablas:

Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
-----	100	-----
10	250	-----
30	280	3

Tabla 4.4.5: Rampa de temperaturas mezcla 1 (TiO<sub>2</sub>)

Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
-----	60	3
8	280	3

Tabla 4.4.6: Rampa de temperaturas mezcla 1 (Foto-Fenton)

Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
-----	160	0
0.5	200	30

Tabla 4.4.7: Rampa de temperaturas mezcla 2

## ANÁLISIS DE CARBONO ORGÁNICO DISUELTO (COD) Y NITRÓGENO TOTAL (NT)

El análisis de las muestras obtenidas en los experimentos se realizó con el analizador de carbono orgánico disuelto (COD) que evalúa el grado de mineralización y la concentración de nitrógeno total (NT) asociada a los compuestos nitrogenados presentes en el agua tratada.

Para realizar el análisis, en primer lugar, se eliminan los sólidos en suspensión presentes en las muestras (volumen de muestra = 25 mL) mediante la utilización de filtros de propileno, y posteriormente, se produce la inyección automática para la determinación de los parámetros CT, CI, NT y COD.

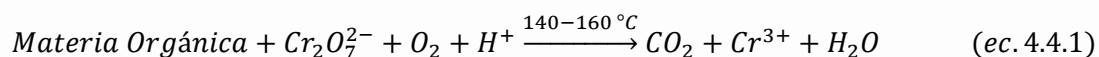
La determinación del carbono total (CT) se realiza a través de la combustión de la muestra en un tubo relleno de catalizador de platino a 680 °C, por lo que todo el carbono presente en la muestra se oxida a CO<sub>2</sub> analizado por un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), cuya señal es proporcional a la concentración de carbono total que hay en la muestra.

Por otra parte, se determina el carbono inorgánico (CI) mediante la adición de ácido fosfórico (25 % p/v), capaz de transformar en CO<sub>2</sub> a las especies inorgánicas que contienen carbono (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y que es medido en el detector NDIR. Por tanto, las rectas de calibración realizadas previamente permiten obtener la concentración de CT y CI, y por diferencia se obtiene el carbono orgánico disuelto (COD).

El módulo de determinación de nitrógeno total (NT) produce la combustión de la muestra a 740 °C, generando compuestos nitrogenados (NO<sub>2</sub>) y analizándolos por quimioluminiscencia con lo que se obtienen los mg/L de nitrógeno que contiene la muestra.

### **ANÁLISIS DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)**

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es la cantidad de oxígeno (mg O<sub>2</sub>/L) que se consume en la oxidación del compuesto objeto de estudio. En los kits comerciales utilizados, el dicromato potásico actúa como oxidante de la materia orgánica, tal y como muestra la siguiente reacción:



El proceso experimental utilizado es el siguiente:

Se toman 3 mL de muestra filtrada (La filtración previa de la muestra es necesaria, ya que la medida de este parámetro depende de la coloración en el tubo Corning donde se produce la digestión) y se añaden a los tubos que contienen dicromato potásico (oxidante), ácido sulfúrico (para la digestión ácida), sulfato de mercurio (eliminar la interferencia de haluros) y sulfato de plata (catalizador). Posteriormente, se agitan los tubos y se colocan en el termorreactor a 148 °C durante 2 horas, se dejan enfriar a temperatura ambiente y se miden en el fotómetro NOVA 60 obteniéndose directamente mg O<sub>2</sub>/L. El rango de DQO en el que se puede trabajar es de 10-150 mg O<sub>2</sub>/L ó 25-1500 mg O<sub>2</sub>/L.

## **MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE HIERRO**

En la presente Tesis Doctoral se han aplicado Procesos de Oxidación Avanzada a pH neutro, por lo que en los procesos Fenton y foto-Fenton en estas condiciones es importante controlar la concentración de hierro en disolución.

El ion ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en disolución junto 1,10-fenantrolina forma un complejo coloreado estable a  $\text{pH} = 3-3.5$  (mediante la adición de tampón ácido acético/acetato); este complejo es medido a 510 nm, siendo la absorbancia proporcional a la concentración (mg/L) en función a la recta de calibrado realizada previamente.

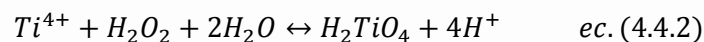
La coloración de las muestras interfiere considerablemente en este método, ya que la medida se basa en un método fotométrico. Por otra parte, el peróxido de hidrógeno residual oxida el  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  que no es capaz de formar un complejo estable con la 1,10-fenantrolina. Por ello, en este método si se añade ácido ascórbico para reducir el  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , se determina el hierro total.

La determinación del hierro se realiza paralelamente en muestras filtradas y sin filtrar: se toman 4 mL de muestra; se añade 1 mL de disolución 1,10-fenantrolina (1 g/L) y 1 mL de disolución tampón (250 g/L de acetato amónico y 700 mL/L de ácido acético en agua destilada). Transcurrido 1 minuto se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm en un espectrofotómetro UV. Para el blanco, se realiza el mismo procedimiento pero utilizando 4 mL de agua destilada.

## **MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN AGUA DE REGADÍO**

Este método espectrofotométrico permite medir con mayor exactitud la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución. En este caso, se utilizó para estudiar la tasa de desaparición de peróxido de hidrógeno en agua de regadío. El método se basa en la reacción del oxisulfato de titanio ( $\text{TiOSO}_4$ ) con el peróxido de hidrógeno en medio acuoso para formar ácido pertitánico (ec. 4.4.2) cuya absorbancia (410 nm) es proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno presente en la muestra, siendo la proporción entre el reactivo de titanio y la muestra de 1:10 (Eisenberg G.M. 1943); se utilizaron 5 mL de muestra y 0.5 mL de oxisulfato de titanio.





## MEDICIÓN DE LA RADIACIÓN SOLAR

En los tratamientos desarrollados en las plantas piloto (4L y 50L) se realizó el seguimiento de la radiación instantánea ( $W/m^2$ ) y radiación acumulada ( $R_{ac}, W \cdot h$ ) durante el tiempo de tratamiento. La toma de datos de estos valores de radiación es posible gracias al radiómetro (ACADUS 85) instalado en la plataforma de cada una de las plantas piloto, y al cuadro de mando que nos proporciona los valores de radiación.

La variabilidad en los valores de radiación en diferentes días de tratamiento, hace necesario que la radiación incidente sobre el fotorreactor se incluya en los cálculos cinéticos de los experimentos para poder realizar comparativas. Por lo tanto, se define el término  $t_{30W}$  como el tiempo de iluminación normalizado suponiendo que la radiación que le llega a la planta es constante, y además, toma el valor de  $30 W/m^2$ .

En la siguiente fórmula se reflejan todos los parámetros necesarios para determinar  $t_{30W}$ :

$$t_{30W} (min) = \frac{R_{ac} \cdot 60 \left( \frac{min}{h} \right) \cdot V_i}{R_m \cdot A \cdot V_T}$$

Donde:

$R_{ac}$  es la radiación acumulada en  $W \cdot h$

$V_i$  es el volumen de muestra irradiado en L

$R_m$  es la radiación media considerada  $30 W/m^2$

A es el área de los tubos en  $m^2$

$V_T$  es el volumen total tratado en planta en L

## MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LA TOXICIDAD

Existen ensayos de toxicidad con diferentes sensibilidades, por lo que en función del efluente que se está estudiando se seleccionará el método más adecuado. En el caso concreto de este trabajo, se decidió aplicar la determinación de la inhibición de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*, ya que teniendo en cuenta las bajas concentraciones de contaminantes emergentes con las que se ha trabajado ( $\leq 5$  mg/L), la elevada sensibilidad de este método, le convierte en uno de los más adecuados.

- **Determinación de la inhibición de la luminiscencia de *Vibrio fischeri***

Este método se basa en la medida de la toxicidad aguda de muestras líquidas, por determinación de la inhibición de la luminiscencia producida en cultivos de *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177) mediante un ensayo por lotes; en el proceso se mezclan volúmenes iguales de la muestra a analizar con la suspensión bacteriana previamente preparada, y posteriormente se realiza la medida de la luminiscencia producida por las bacterias vivas mediante el luminómetro BioFix®.

En las opciones del luminómetro se puede seleccionar el tiempo de incubación, siendo el tiempo de 15 minutos elegido, aunque opcionalmente se puede realizar ensayos a 5 y 30 minutos.

Transcurrido este tiempo, se realizan las medidas de cada muestra proporcionándonos directamente valores de % de inhibición. El cálculo de la inhibición se muestra en la siguiente ecuación:

$$\% inh = \left( \frac{I_0 - I_i}{I_0} \right) \cdot 100$$

donde:

$I_0$  es la intensidad de luminiscencia inicial de la suspensión de bacterias

$I_i$  es la intensidad de luminiscencia transcurrido el tiempo de incubación

La bacteria marina *Vibrio fischeri* es de tipo Gram negativa, cuya característica principal es la capacidad de generar luz cuando está viva. Por lo tanto, al añadir los contaminantes se produce un descenso en la bioluminiscencia que se refleja en el

porcentaje de inhibición. Los kits comerciales de bacterias se almacenan liofilizadas a temperaturas bajas (-18 °C). La regeneración de bacterias es el paso previo al ensayo de toxicidad; para ello, se añade 6 mL de disolución regeneradora al vial, se agita y se añaden 5 mL más de dicha disolución.

La disolución regeneradora está compuesta por 20 g de NaCl, 2.035 g de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0.30 g de KCl disueltos en 10 mL de agua ultrapura. Posteriormente, se almacena el vial de suspensión de bacterias a 3 °C durante 5 minutos. Paralelamente, las muestras a estudiar deben prepararse con 2 % de NaCl y pH 6-8.5 para asegurar que los valores de inhibición obtenidos se deben exclusivamente a los contaminantes. Para iniciar el ensayo, se añaden 500  $\mu$ L de suspensión bacteriana a cada tubo, realizando el ensayo a 15 °C. Se mide la bioluminiscencia inicial de cada tubo, y posteriormente se les añade 500  $\mu$ L de muestra a cada uno, dejando un tiempo de incubación de 15 minutos, para finalmente medir la bioluminiscencia final y obtener directamente el porcentaje de inhibición. Como control se utiliza una disolución de 2.2 mg/L de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (31.29% inhibición teórica).

## **ANÁLISIS DE COLIFORMES EN AGUA DE SALIDA DE EDAR**

Los Procesos de Oxidación Avanzada estudiados en esta Tesis Doctoral fueron aplicados como posibles tratamientos de desinfección (eliminación de coliformes) de las aguas de salida de decantador secundario.

Para realizar los ensayos microbiológicos (cultivo *Escherichia coli*) se toman 100 mL de muestra y se filtran con membranas de celulosa (0.45  $\mu$ m). Posteriormente, los filtros se depositan en placas Petri (Chromocult TBX Agar) y se incuban a 30°C durante 24 horas, y transcurrido este tiempo, la temperatura se incrementa hasta 45°C manteniendo estas condiciones durante 20 horas. Finalmente, las muestras se examinan con el microscopio realizando el recuento (ufc/mL) de *E.coli* ya que este tipo de colonias presentan un color verde-azulado característico.

#### 4.5. TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

##### 4.5.1. PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO<sub>2</sub>) PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)

- Simulador solar

###### Degradación de 50 mg/L de cafeína

Los tratamientos de fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio fueron realizados tanto en agua destilada como en agua corriente en simulador solar y en oscuridad, para evaluar la eficacia del tratamiento en diferentes matrices acuosas (Tabla 4.5.1.1). Para ello, se fijó la cafeína como contaminante de estudio inicial (50 mg/L) y la concentración de fotocatalizador 0.2 g/L TiO<sub>2</sub>, realizando el seguimiento del contaminante por HPLC.

Tratamiento	Condiciones experimentales
Fotólisis	pH = 7.2
Control de oscuridad	pH = 7.2, TiO <sub>2</sub> (0.2 g/L)
TiO <sub>2</sub> en agua destilada	pH = 7.3, TiO <sub>2</sub> (0.2 g/L)
TiO <sub>2</sub> en agua de red	pH = 7.2, TiO <sub>2</sub> (0.2 g/L)

Tabla 4.5.1.1: Condiciones experimentales en la degradación de cafeína con TiO<sub>2</sub>

###### Degradación de 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)

Una vez realizados los estudios preliminares con el contaminante modelo (cafeína), se pasó a trabajar con una mezcla de contaminantes emergentes, por lo que al igual que en el caso anterior, se realizaron los correspondientes controles de adsorción (en oscuridad) y de degradación mediante la utilización del simulador solar en condiciones próximas a la neutralidad (Tabla 4.5.1.2). En cuanto a la analítica que se realizó, cabe destacar el estudio cinético por UHPLC (Tabla 4.4.3), medida de COD, DQO y toxicidad (*Vibrio fischeri*).

Tratamiento	Condiciones experimentales
Control de oscuridad	pH = 7.3, TiO <sub>2</sub> (0.2 g/L)
TiO <sub>2</sub> en agua destilada	pH = 7.7, TiO <sub>2</sub> (0.2 g/L)

Tabla 4.5.1.2: Tratamientos de la mezcla 1 en simulador solar con TiO<sub>2</sub>

- **Planta piloto**

#### **Degradación de 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)**

Posteriormente, se pasó a realizar el experimento en planta piloto (Figura 4.3.3) fortificando con agua de salida de decantador secundario, empleando 0.2 g/L de TiO<sub>2</sub> y a pH=7.6; durante el proceso se registró la radiación acumulada, y se realizó el correspondiente seguimiento cinético de los contaminantes presentes por UHPLC así como el grado de toxicidad y mineralización obtenido durante el proceso.

#### **Degradación de 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 2)**

Por otra parte, se trabajó con otro tipo de mezcla de contaminantes emergentes utilizando la misma concentración de fotocatalizador que en el caso anterior (TiO<sub>2</sub> 0.2 g/L) en la planta piloto de 4L. La técnica analítica utilizada en este caso para cuantificar los contaminantes fue GC-MS (Tabla 4.4.6) tomando muestras de 200 mL periódicamente, a las que se realizó concentración en fase sólida (cartuchos LiChrolut) y se extrajeron con 3 mL de metanol.

### **4.5.2. ESTUDIO DE LOS POSIBLES COMPLEJANTES DEL HIERRO**

#### **A) HTN**

El producto HTN es un agente de nivelación utilizado en los procesos de tintura que se realizan en la industria textil. El análisis previo de este compuesto por GC-MS reveló la presencia de polietilenglicol en su composición, por lo que se considera que es un compuesto susceptible de ser utilizado para mantener el hierro en disolución.

Para evaluar la eficiencia de este compuesto como complejante, se seleccionó un contaminante modelo (ácido ferúlico) cuya concentración inicial fue de 50 mg/L, y los reactivos:  $\text{Fe}^{2+}$  (5 mg/L),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (168 mg/L) y HTN (0.06 mL/L). Se realizaron 3 tratamientos foto-Fenton en simulador solar trabajando en diferentes medios (pH 2.7, 5.2 y 7.5), donde periódicamente se extrajeron muestras para el seguimiento de la concentración de ácido ferúlico por HPLC.

## **B) QUITOSANO-GLUTARALDEHÍDO**

Las partículas de quitosano (CS) fueron preparadas disolviendo 2 g de quitosano ( $\geq 75\%$  desacetilado) en 50 mL de una disolución de ácido acético 5% (v/v). Posteriormente la disolución se pulverizó y se mantuvo en agitación magnética sobre un baño de 250 mL de NaOH 0.5 M para neutralizar el ácido acético residual, dando como resultado la formación de un gel de quitosano. El gel obtenido fue lavado varias veces con agua destilada para eliminar los restos de hidróxido sódico, y fue triturado para reducir el tamaño de partícula; el gel húmedo de quitosano molido se puso en contacto con una disolución 0.05M de glutaraldehído (GLA) durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, las partículas de quitosano recubierto de glutaraldehído fueron lavadas sucesivamente con agua destilada, y posteriormente, se filtró y secó con aire. El proceso de moliendo hizo que el tamaño de partícula de quitosano-glutaraldehído (CS-GLA) fuera inferior a 250  $\mu\text{m}$  (Nghah W.S.W. y col. 2002).

En la preparación del hierro soportado sobre las partículas de CS-GLA se mantuvo en agitación 250 mL de una disolución de cafeína (50 mg/L), 10mM de  $\text{Fe}^{2+}$  y 2 g/L de CS-GLA durante 1 hora a temperatura ambiente, y a continuación, se ajustó el pH a 7 (Lee Y. y col. 2010).

Se realizó un proceso foto-Fenton a pH neutro en simulador solar (Figura 4.3.1.) utilizando 2 g/L  $\text{Fe}^{2+}$ -CS-GLA y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (247 mg/L), donde se tomaron muestras periódicamente para su análisis en HPLC (Figura 4.2.3.). Como comparativa, se realizó otro experimento reduciendo la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  y CS-GLA, siendo éstas de 0.25 mM y 0.05 g/L respectivamente.

### C) ÁCIDOS HÚMICOS

Las aguas naturales contienen sustancias húmicas capaces de formar complejos estables con iones metálicos, y por lo tanto, estos compuestos son susceptibles de ser utilizados en procesos de fotoFenton a pH neutro para intentar aumentar la cantidad de hierro en disolución. Se decidió seleccionar como contaminante patrón el ácido ferúlico (50 mg/L) y se realizaron tratamientos de diferentes tipos de agua en simulador solar (Tabla 4.5.2.1).

Tratamientos foto-Fenton (V = 250 mL)	Condiciones
Agua destilada a pH ácido	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (168 mg/L), pH=2.8
Agua destilada a pH neutro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (168 mg/L), pH =7.1
Agua destilada a pH neutro con ácidos húmicos (HA)	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (168 mg/L), HA (10 mg/L), pH = 7.5
Agua corriente	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (168 mg/L), pH =7.3
Agua corriente con ácidos húmicos (HA)	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (168 mg/L), HA (10 mg/L), pH = 7.0
Agua del río Ebro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (168 mg/L), pH = 7.2

Tabla 4.5.2.1: Condiciones experimentales con sustancias húmicas aplicadas sobre el ácido ferúlico

El seguimiento de la concentración de ácido ferúlico se realizó en HPLC a través de un programa en gradiente. Los eluyentes utilizados fueron H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-3</sup> M (B) y metanol grado HPLC (C). El programa se inicia 60% B y 40% C, y varía hasta 10% B y 90% C en 10 minutos.

#### **4.5.3. TRATAMIENTOS FOTO-FENTON DE MEZCLAS DE CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)**

- **Proceso Fenton a pH neutro (MEZCLA 1)**

La mezcla de contaminantes emergentes fue sometida a un tratamiento control (Proceso Fenton a pH neutro:  $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L) en oscuridad para observar exclusivamente el efecto sobre la degradación de los reactivos añadidos durante el proceso.

- **Ensayo de hidrólisis (amoxicilina 50 mg/L)**

La susceptibilidad del antibiótico (amoxicilina) a sufrir fenómenos de hidrólisis tal y como se ha establecido en otros estudios (Andreozzi R. y col. 2004) hace interesante realizar controles de hidrólisis utilizando diferentes matrices acuosas. Por ello, se evaluó la concentración de amoxicilina durante 72 horas mediante HPLC.

- **Simulador solar**

##### **Degradación de 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)**

En los tratamientos de la mezcla 1 realizados en simulador solar se compararon dos tipos de sustratos acuosos (agua destilada y agua EDAR). Por ello, para cada uno de estos sustratos se realizaron los tratamientos de fotólisis, foto-Fenton a pH ácido, foto-Fenton a pH neutro, foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos, foto-Fenton a pH neutro (sin carbonatos) y foto-Fenton a pH neutro (sin carbonatos) con ácidos húmicos. Las condiciones de cada uno de estos tratamientos se muestran en las Tablas 4.5.3.1a y 4.5.3.1b.



Tratamiento	Condiciones	Tipo de matriz acuosa
Fotólisis	pH = 7.2	Agua destilada
Foto-Fenton pH ácido	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), pH = 2.6	Agua destilada
Foto-Fenton pH neutro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), pH = 7.1	Agua destilada
Foto-Fenton pH neutro con HA	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), HA (10 mg/L), pH = 7.1	Agua destilada

Tabla 4.5.3.1 a: Condiciones de los tratamientos de la mezcla 1 (agua destilada fortificada con 5 mg/L de cada CE), HA (ácidos húmicos)

Tratamiento	Condiciones	Tipo de matriz acuosa
Foto-Fenton pH neutro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), pH = 7.0	Agua potable
Foto-Fenton pH neutro con HA	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), HA (10 mg/L), pH = 7.0	Agua potable
Fotólisis	pH = 7.1	Agua EDAR
Foto-Fenton pH ácido	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), pH = 2.5	Agua EDAR
Foto-Fenton pH neutro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), pH = 7.4	Agua EDAR
Foto-Fenton pH neutro con HA	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), HA (10 mg/L), pH = 7.4	Agua EDAR
Foto-Fenton pH neutro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), pH = 2.8 a 6.9	Agua EDAR (sin carbonatos)
Foto-Fenton pH neutro con HA	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (137 mg/L), pH = 2.8 a 7.1	Agua EDAR (sin carbonatos)

Tabla 4.5.3.1 b: Condiciones de los tratamientos de la mezcla 1 (agua potable y agua de EDAR fortificadas con 5 mg/L de cada CE), HA (ácidos húmicos)

El seguimiento de la concentración de contaminantes fue realizada por UHPLC, además, se analizó DQO, COD, identificación de intermedios de reacción y toxicidad por *Vibrio fischeri*.

#### Degradación de 0.05 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)

La detección de contaminantes emergentes en las aguas de salida de EDAR muestra que se encuentran en concentraciones de ng/L. Por lo tanto, para simular unas condiciones próximas al agua real, se decidió realizar procesos de oxidación avanzada a pH neutro a concentraciones de partida más bajas (50 µg/L) en agua destilada irradiando en simulador solar (V = 250 mL). Para una correcta identificación y cuantificación por HPLC se concentró la totalidad de la muestra en cartuchos LiChrolut que se extrajeron con 3 mL de metanol, siendo cada experimento un punto de la cinética determinado por HPLC. Las condiciones experimentales de los tratamientos realizados se detallan en la Tabla 4.5.3.2.

Tratamiento	Condiciones experimentales
Fotólisis	pH = 7.2
Foto-Fenton pH neutro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 mg/L), pH = 7.2
Foto-Fenton pH neutro con ácidos húmicos	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 mg/L), HA (10 mg/L) pH = 7.4

Tabla 4.5.3.2: Condiciones de los tratamientos de la mezcla 1 (0.05 mg/L CE)

La dosificación de hierro y peróxido de hidrógeno fue controlada durante todo el proceso, por lo que se dosificó adecuadamente para llegar a las concentraciones de partida (5 mg/L) (Tabla 4.5.4.3). La medición del hierro reveló que la concentración no se modificaba durante el tratamiento por lo que se añadieron inicialmente 5 mg/L.

tiempo (min)	Dosificación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	
	Foto-Fenton	Foto-Fenton HA
0	5	5
15	5	3
30	3	3
45	3	-----
60	4	-----
90	4	-----
120	3	-----
180	5	4

Tabla 4.5.3.3: Dosificación de peróxido de hidrógeno durante el tratamiento de la mezcla 1 (0.05 mg/L CE). HA (ácidos húmicos). Disolución madre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2500 mg/L)

#### Degradación de 0.01 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)

Al reducir la concentración de contaminantes emergentes presentes hasta 0.01 mg/L se consiguió simular unas condiciones próximas al agua real; se decidió realizar procesos de oxidación avanzada a pH neutro a concentraciones de partida de 10 µg/L (agua destilada) irradiando en simulador solar ( $V = 250$  mL), donde se realizaron ensayos a varios tiempos del tratamiento (Tabla 4.5.3.4). Para una correcta identificación y cuantificación por UHPLC, al igual que en el caso anterior, se concentró la totalidad de la muestra en cartuchos LiChrolut que fueron extraídos con 3 mL de metanol. Posteriormente, mediante el burbujeo de nitrógeno se eliminó el metanol hasta sequedad, y se añadió 1 mL de agua destilada ultrapura, con lo que se consigue eliminar la interferencia del metanol en el análisis, y además, la disolución presenta una mayor concentración con lo que se mejora la detección de los picos en UHPLC siendo cada experimento un punto de la cinética de degradación.

Tratamiento	Condiciones experimentales
Control de hidrólisis	pH = 7.4
Fotólisis	pH = 7.2
Foto-Fenton pH neutro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 mg/L), pH = 7.2
Foto-Fenton pH neutro con ácidos húmicos	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 mg/L), HA (10 mg/L) pH = 7.4

Tabla 4.5.3.4: Condiciones de los tratamientos de la mezcla 1 (0.01 mg/L CE)

La dosificación de hierro y peróxido de hidrógeno fue controlada durante todo el proceso, por lo que se dosificó adecuadamente para llegar a las concentraciones de partida (5 mg/L).

- **Planta piloto**

#### Degradación de 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)

En las pruebas iniciales (Tabla 4.5.3.5) en planta piloto se trabajó con concentraciones de contaminante muy elevadas en comparación a las que se pueden encontrar en las aguas de salida de EDAR, para poder evaluar la eficiencia del simulador solar y radiación solar en la degradación de cada contaminante. La dosificación de los reactivos se realizó tal y como muestra la Tabla 4.5.3.6.

Tratamiento	Condiciones experimentales
Fotólisis	pH = 7.4
Foto-Fenton a pH neutro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 mg/L), pH = 7.1
Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 mg/L), HA (10 mg/L) pH = 7.3

Tabla 4.5.3.5: Condiciones experimentales empleadas en las pruebas iniciales de los tratamientos de la mezcla 1 en planta piloto (5 mg/L CE)

tiempo (min)	Foto-Fenton pH neutro		Foto-Fenton pH neutro HA	
	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)
0	5.0	5.0	5.0	5.0
30	0.9	3.0	2.0	3.0
90	1.4	3.0	0.0	3.0
150	0.7	3.0	1.9	3.0
240	0.4	3.0	0.3	3.0
390	1.6	3.0	1.1	3.0
480	0.7	3.0	0.0	3.0

Tabla 4.5.3.6: Dosificación de hierro y peróxido de hidrógeno durante el tratamiento de la mezcla 1 (5 mg/L CE). Foto-Fenton en ausencia y presencia de HA (ácidos húmicos) en planta piloto.

#### Degradación de 0.05 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)

La aplicación de los tratamientos a mayor escala, se realizó a una concentración de 50 µg/L de cada contaminante, en una mezcla preparada con agua de EDAR. La planta piloto de 4L (Figura 4.3.3) fue utilizada en estos tratamientos. Las condiciones experimentales aplicadas en cada uno de los ensayos son las que se detallan en la Tabla 4.5.3.7.

Tratamiento	Condiciones experimentales
Fotólisis	pH = 7.2
Foto-Fenton a pH neutro	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 mg/L), pH = 7.3
Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos	Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 mg/L), HA (10 mg/L) pH = 7.4

Tabla 4.5.3.7: Condiciones de los tratamientos de la mezcla 1 en planta piloto (0.05 mg/L CE)

Las concentraciones tanto de Fe<sup>2+</sup> como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mantuvieron constantes a 5 mg/L durante todo el tratamiento realizando las dosificaciones correspondientes (Tabla 4.5.3.8); se midió la concentración de contaminantes, DQO y COD a diferentes tiempos del proceso.

tiempo (min)	Foto-Fenton pH neutro		Foto-Fenton pH neutro HA	
	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)
0	5.0	5.0	5.0	5.0
30	1.4	3.0	0.7	3.0
90	0.8	3.0	0.6	3.0
180	0.4	3.0	0.0	3.0

Tabla 4.5.3.8: Dosificación de hierro y peróxido de hidrógeno durante el tratamiento de la mezcla 1 (0.05 mg/L CE). Foto-Fenton en ausencia y presencia de HA (ácidos húmicos) en planta piloto.

#### 4.5.4. ELIMINACIÓN DE TRAZAS DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS DE EDAR

El agua de salida de decantador secundario presenta bajas concentraciones ( $\mu\text{g/L}$ ) de contaminantes emergentes, por lo que se estudió la posible aplicación de los procesos de oxidación avanzada a pH neutro en la propia EDAR (Figura 4.3.6). Para ello, se empleó una planta piloto de 50 L de capacidad (Figura 4.3.5) realizando el seguimiento de los contaminantes emergentes presentes; además, se evaluó la posible aplicación de estos procesos para la desinfección de efluentes.

- **Planta piloto**

##### **TiO<sub>2</sub>: fotocatalisis heterogénea aplicada al efluente de salida**

En el tratamiento con TiO<sub>2</sub> (0.2 g/L) del efluente de salida del decantador secundario se tomaron muestras de 1L en intervalos de tiempo de 3 horas (0, 3 y 6 horas); se realizó el seguimiento de la radiación acumulada durante el proceso.

##### **Foto-Fenton: tratamiento controlado por dosificación al efluente de salida**

En el proceso foto-Fenton aplicado en la EDAR se dosificaron sales de hierro y peróxido de hidrógeno para mantener una concentración de 5 mg/L en cada reactivo y se siguió la radiación en cada punto de muestreo durante las 6 horas de tratamiento. El procedimiento analítico que se siguió en la concentración de contaminantes fue análogo al apartado anterior.

#### 4.5.5. DETECCIÓN DEL RADICAL HIDROXILO EN EL PROCESO FOTO-FENTON

En los tratamientos foto-Fenton aplicados en esta Tesis Doctoral se hace necesario comprobar el mecanismo de reacción, ya que teóricamente este tratamiento se basa en la acción de los radicales hidroxilo; la adición de compuestos como el tert-butanol (TB) pueden reaccionar por tanto con estas especies oxidantes ralentizando la reacción. Además se comprobó el efecto de los ácido húmicos (HA) en los tratamientos. Para estos ensayos se seleccionaron dos contaminantes emergentes, uno de elevada reactividad (amoxicilina) y otro de baja reactividad (cafeína).

Los experimentos fueron realizados en simulador solar, donde los reactores fueron vasos de precipitados de 250 mL y la concentración de contaminante 50 mg/L. En la siguiente tabla se resumen las condiciones de los tratamientos realizados:

Tratamiento	Amoxicilina (50 mg/L)	Cafeína (50 mg/L)
Fotólisis a pH neutro	pH = 7.0	pH = 7.1
Foto-Fenton a pH ácido	pH = 2.9, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (209 mg/L)	pH = 2.7, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (247 mg/L)
Foto-Fenton a pH ácido	pH = 3.0, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (209 mg/L), TB (0.01 M)	pH = 2.8, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (247 mg/L), TB (0.01 M)
Foto-Fenton a pH neutro	pH = 7.1, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (209 mg/L)	pH = 7.3, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (247 mg/L)
Foto-Fenton a pH neutro con TB (0.01 M)	pH = 7.0, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (209 mg/L), TB (0.01 M)	pH = 7.0, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (247 mg/L), TB (0.01 M)
Foto-Fenton a pH neutro con HA	pH = 7.1, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (209 mg/L), HA (10 mg/L)	pH = 7.1, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (247 mg/L), HA (10 mg/L)
Foto-Fenton a pH neutro con HA y TB (0.01 M)	pH = 7.0, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (209 mg/L), HA (10 mg/L), TB (0.01 M)	pH = 7.0, Fe <sup>2+</sup> (5 mg/L), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (247 mg/L), HA (10 mg/L), TB (0.01 M)

Tabla 4.5.5.1: Condiciones de los procesos foto-Fenton a pH neutro aplicados sobre cafeína y amoxicilina

El análisis de las muestras (1300 µL) se realizó por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), previa adición de metanol a los viales (500 µL) para detener el proceso. En la siguiente tabla se resumen las condiciones de análisis para cada contaminante:

CE	Ácido fórmico (10 mM)	Acetonitrilo Grado HPLC	Flujo (mL/min)	Volumen de inyección (µL)	Longitud de onda (nm)	Tiempo de retención (min)	Tiempo de análisis (min)
A M O X	70 %	30 %	1	30	205	8.5	12.0
C A F	50 %	50 %	1	10	276	3.0	5.0

Tabla 4.5.5.2. : Condiciones de análisis por HPLC para amoxicilina (AMOX) y cafeína (CAF)

#### 4.6. REACCIONES FOTOCATALÍTICAS APLICADAS A LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA

##### 4.6.1. PRUEBAS PRELIMINARES

- **Identificación de larvas**

Inicialmente se realizó la identificación de la especie mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*) en las aguas del Ebro (Hopkins G.J. y col. 1990). Para ello, se filtró agua del embalse de Ribarroja (Tarragona) sobre una red de plancton, y las larvas fueron fijadas en formol. Posteriormente, las muestras fueron trasladadas a los laboratorios de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy, donde mediante la utilización del microscopio óptico de luz polarizada (Johnson L.E. 1995) se identifican las larvas de mejillón cebra, ya que se observa la “cruz de Malta” (Figura 4.6.1.1) característica de la especie.

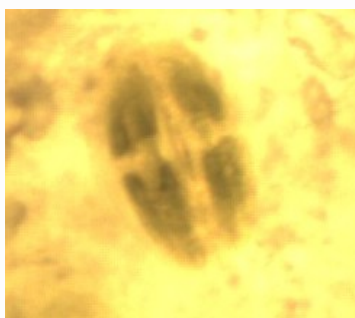


Figura 4.6.1.1: Larva de mejillón cebra fijada con formol: “Cruz de Malta”



- **Viabilidad de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en disolución**

Los estudios preliminares de determinación de hierro en disolución se realizaron para evaluar la concentración de hierro en disolución. De esta forma, se preparó una disolución de 20 mg/L de Fe<sup>2+</sup>, y se determinó el hierro total en diferentes medios (pH=4.5-9).

Por otra parte, se estudió la concentración de las especies Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en el tiempo partiendo de una concentración de 5 mg/L de cada una de las especies. Además, se evaluó la modificación de pH en función de las especies de hierro presentes.

- **Caracterización de las aguas de río concentradas**

Las aguas procedentes del embalse de Mequinenza (Zaragoza) fueron previamente concentradas en una red de plancton, y posteriormente, las larvas retenidas eran arrastradas por la mínima cantidad de agua, para que de esta forma, la concentración de larvas en las muestras fuera significativa.

Las tareas de muestreo de larvas durante el año 2010 realizadas por la Universidad de Zaragoza presentan importantes picos de concentración a 5 metros de profundidad en el mes de mayo, tanto en la zona de la presa (Figura 4.6.1.2 a) como en la zona de cola (Figura 4.6.1.2 b) del embalse de Mequinenza. Además, los mayores valores de concentración de larvas se encuentran en la zona de presa donde la velocidad del efluente es menor.

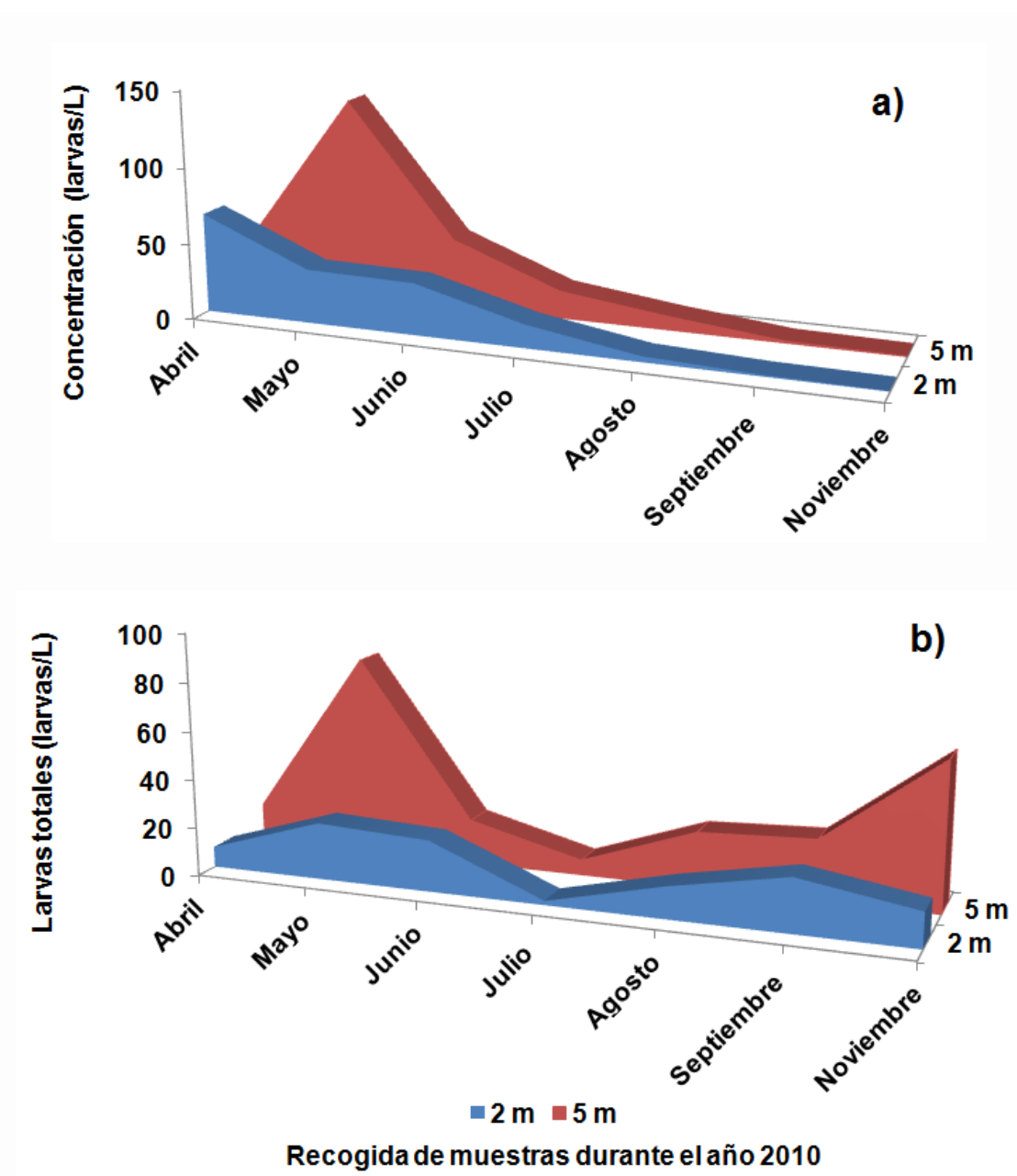


Figura 4.6.1.2: Recogida de muestras de larvas de mejillón cebrá durante el año 2010 en el embalse de Mequinzenza (Zaragoza). Concentración de larvas (larvas/L) en cada mes de muestreo a 2 y 5 metros de profundidad. a) Zona de la presa del embalse, b) Zona de cola del embalse (Fuente: Universidad de Zaragoza)

Se realizó una caracterización de este tipo de aguas antes de realizar los tratamientos de oxidación, evaluando pH, conductividad, COT y COD.

- **Tratamientos preliminares**

En el comienzo del estudio, se decidió realizar unos ensayos preliminares para determinar el tratamiento óptimo de eliminación de larvas; se utilizó en todos los casos un volumen de muestra de 100 mL, un rango de pH de 6.6 – 7.5 y aplicación en simulador solar durante 2 horas. La siguiente tabla muestra todos los tratamientos realizados, así como la concentración de reactivos empleados:

<b>Tratamiento</b>	<b>Condiciones experimentales</b>
Fotólisis	Simulador solar
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (340 mg/L)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + radiación solar	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (340 mg/L) y simulador solar
Ácido peracético	En función de la proporción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (340 mg/L)
Ácido peracético + radiación solar	En función de la proporción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (340 mg/L) y simulador solar
Ácido peracético + Fe <sup>2+</sup>	En función de la proporción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (340 mg/L) y Fe <sup>2+</sup> (10 mg/L)
Ácido peracético + Fe <sup>2+</sup> + radiación solar	En función de la proporción de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (340 mg/L), Fe <sup>2+</sup> (10 mg/L) y simulador solar
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (340 mg/L) y Fe <sup>2+</sup> (10 mg/L)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> + radiación solar	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (340 mg/L), Fe <sup>2+</sup> (10 mg/L) y simulador solar
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> + radiación solar, doble concentración	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (680 mg/L), Fe <sup>2+</sup> (20 mg/L) y simulador solar

Tabla 4.6.1.1: Condiciones experimentales aplicadas en las pruebas preliminares

Al finalizar cada tratamiento, se evaluó su efecto sobre las larvas. Para ello, se utilizó la celda de recuento (Figura 4.2.9.b) donde se depositó 1 mL de muestra, realizando recuentos de larvas vivas, muertas y dudosas.

#### **4.6.2. CONTROL DE LA TEMPERATURA**

La temperatura es un importante parámetro a controlar, ya que podría afectar a la destrucción de las larvas, y de esta forma, no se podría asegurar que el proceso de oxidación avanzada es el responsable de la muerte larvrea. Por todo esto, se realizó una fotólisis a la temperatura normal de trabajo (30 °C), y por otra parte, se llevó a cabo una fotólisis con refrigeración (15 °C), siendo ambos ensayos realizados en la azotea de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (Figura 4.6.2.1) durante 2 horas. La evaluación de la destrucción de larvas se realizó en la muestra inicial y final.



Figura 4.6.2.1: Ubicación del ensayo de fotólisis con refrigeración

#### **4.6.3. PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (TiO<sub>2</sub>) APLICADOS A LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA**

En la aplicación de dióxido de titanio a las aguas que contienen larvas (volumen de muestra de 100 mL), se decidió ensayar varias concentraciones de catalizador (0.1, 0.2 y 0.5 g/L de TiO<sub>2</sub>); las muestras se expusieron a la radiación solar durante 2 horas (Figura 4.6.3.1). El recuento de larvas se realizó a tiempos 0, 60 y 120 minutos.



Figura 4.6.3.1: Tratamiento con  $\text{TiO}_2$  con varias concentraciones de fotocatalizador

#### 4.6.4. INFLUENCIA DEL pH

En los procesos de oxidación donde intervienen sales de hierro es muy importante controlar el pH, además, no es viable aplicar tratamientos a un pH bajo sobre aguas naturales. Por lo tanto, se realizaron varias pruebas a pH neutro y a un pH ligeramente ácido (Tabla 4.6.4.1), en simulador solar (volumen de muestra de 100 mL). La adición de reactivos ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se realizó mediante dosificación a pH 5.5 (Tabla 4.6.4.2) y pH 7.2 (Tabla 4.6.4.3) para mantener una concentración de 5 y 10 mg/L respectivamente.

Tratamiento	Fotólisis	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L)	Fenton		Foto-Fenton	
			$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L)	$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L)
pH = 5.5	Simulador solar	10	5	10	5	10
pH = 7.2	Simulador solar	10	5	10	5	10

Tabla 4.6.4.1: Condiciones experimentales de los tratamientos a diferente pH

Dosificación (mg/L)	0 min		30 min	180 min	360 min	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10.8	-----	2.7	5.4	12.6	-----
Fenton	10.8	5	2.7	5.4	12.6	0.78
Foto-Fenton	10.8	5	5.4	1.8	1.8	0.60

Tabla 4.6.4.2: Dosificación de reactivos de los tratamientos a pH = 5.5. Disolución madre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 600 mg/L, Disolución madre Fe<sup>2+</sup> = 2000 mg/L

Dosificación (mg/L)	0 min		60 min	120 min	180 min	360 min
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	-----	3.3	4.6	4.2	1.6
Fenton	10	5	4.7	5.4	3.7	2.6
Foto-Fenton	10	5	10	10	7	3.5

Tabla 4.6.4.3: Dosificación de reactivos de los tratamientos a pH = 7.2. Disolución madre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 600 mg/L, Disolución madre Fe<sup>2+</sup> = 2000 mg/L

#### 4.6.5. TRATAMIENTO DE LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA EN PLANTA PILOTO

Puesto que de todos los tratamientos realizados, el tratamiento foto-Fenton a pH neutro presenta los mejores resultados en cuanto a su aplicabilidad, se considera a este proceso como el más adecuado para posteriores estudios. Se trataron 4L de agua concentrada del río Ebro mediante un proceso foto-Fenton a pH neutro (pH = 6.67), utilizando concentraciones de 5 mg/L tanto de Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la planta piloto de 4L situada en la azotea de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (Figura 4.6.5.1).



Figura 4.6.5.1: Tratamiento de larvas en planta piloto

Durante el tratamiento se realizó el seguimiento de hierro total y peróxido de hidrógeno, por lo que en cada punto medido se dosificó la cantidad necesaria para volver a la concentración inicial (Tabla 4.6.5.1). Paralelamente, se realizó el recuento de larvas vivas observando su evolución.

$t_{30w}$ (min)	Dosificación $Fe^{2+}$ (mg/L)	Dosificación $H_2O_2$ (mg/L)
0	5.0	5.0
32	1.0	3.0
97	-----	4.5
141	-----	3.0
172	-----	-----

Tabla 4.6.5.1: Dosificación de reactivos de los tratamientos a pH = 7. Disolución madre  $H_2O_2$  = 600 mg/L, Disolución madre  $Fe^{2+}$  = 2000 mg/L. En planta piloto 4L (foto-Fenton)





## **5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

*“En el pensamiento científico siempre están presentes elementos de poesía. La ciencia y la música actual exigen de un proceso de pensamiento homogéneo”.*

Albert Einstein (1879-1955) Científico alemán nacionalizado estadounidense.

## **5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.1. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)**

En esta primera parte de la Tesis Doctoral donde se tratan y discuten los resultados obtenidos en el tratamiento de contaminantes emergentes. Inicialmente, se muestran los resultados obtenidos en los procesos de fotocátalisis solar con  $\text{TiO}_2$  analizando el comportamiento de un contaminante patrón (cafeína), para posteriormente, estudiar una mezcla compleja de contaminante emergentes. En segundo lugar, y debido al interés que supone el estudio de los procesos de depuración a pH neutro se muestra el estudio comparativo de diferentes complejantes del hierro. Finalmente, se exponen los resultados obtenidos en los tratamientos Fenton y foto-Fenton aplicados a mezclas de contaminantes emergentes tanto en condiciones óptimas ( $\text{pH}=2.8$ ) como en medio neutro.

#### **5.1.1. APLICACIÓN DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA ( $\text{TiO}_2$ )**

- **Simulador solar**

##### **Degradación de 50 mg/L de cafeína**

El estudio de la influencia de la matriz acuosa en la degradación de contaminantes emergentes se hizo inicialmente con un solo CE aislado. Se eligió la cafeína (50 mg/L) que fue tratada por fotocátalisis heterogénea (0.2 g/L  $\text{TiO}_2$ ). El proceso se realizó en simulador solar con los correspondientes controles (oscuridad y fotólisis) donde no se observan variaciones importantes de la concentración de contaminante. Se compararon dos matrices acuosas, observándose que en agua destilada se consigue degradar hasta 90%, mientras que en agua de red únicamente se consigue llegar a 40% de degradación (Figura 5.1.1.1), probablemente debido a la presencia de carbonatos en el agua que compiten con los contaminantes por los radicales hidroxilo y huecos, generando especies de menor potencial de oxidación.

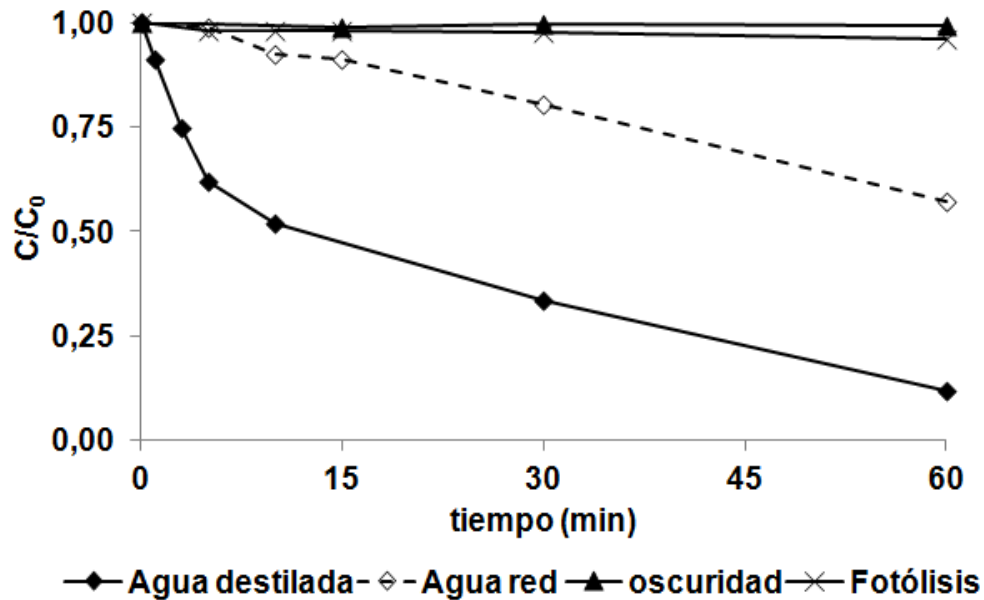


Figura 5.1.1.1: Variación de la concentración relativa de cafeína (50 mg/L) en el tratamiento con  $TiO_2$  0.2 g/L en función del tiempo

#### Degradación 5 mg/L de cada contaminante emergente (MEZCLA 1 en agua destilada)

La complejidad de los efluentes residuales que contienen contaminantes emergentes de diversa naturaleza, hace interesante el estudio de mezclas de estos compuestos. Por ello, se realizaron pruebas con agua sintética que contenía 6 tipos de contaminantes: acetaminofeno, cafeína, amoxicilina, acetamiprid, carbamazepina y ácido clofíbrico (mezcla 1).

En los procesos de fotocátalisis heterogénea ( $TiO_2$  0.2 g/L) se realizó en primer lugar, un ensayo control en oscuridad para evaluar la adsorción del contaminante sobre la superficie del fotocatalizador, donde se observó 6-15% de adsorción. A continuación, se pasó a trabajar en simulador solar, observando que en el proceso fotocatalítico los contaminantes emergentes eran prácticamente eliminados en 180 minutos, a excepción del acetamiprid que resultó ser el compuesto más resistente al tratamiento, necesitando 240 min para su eliminación. (Figura 5.1.1.2).

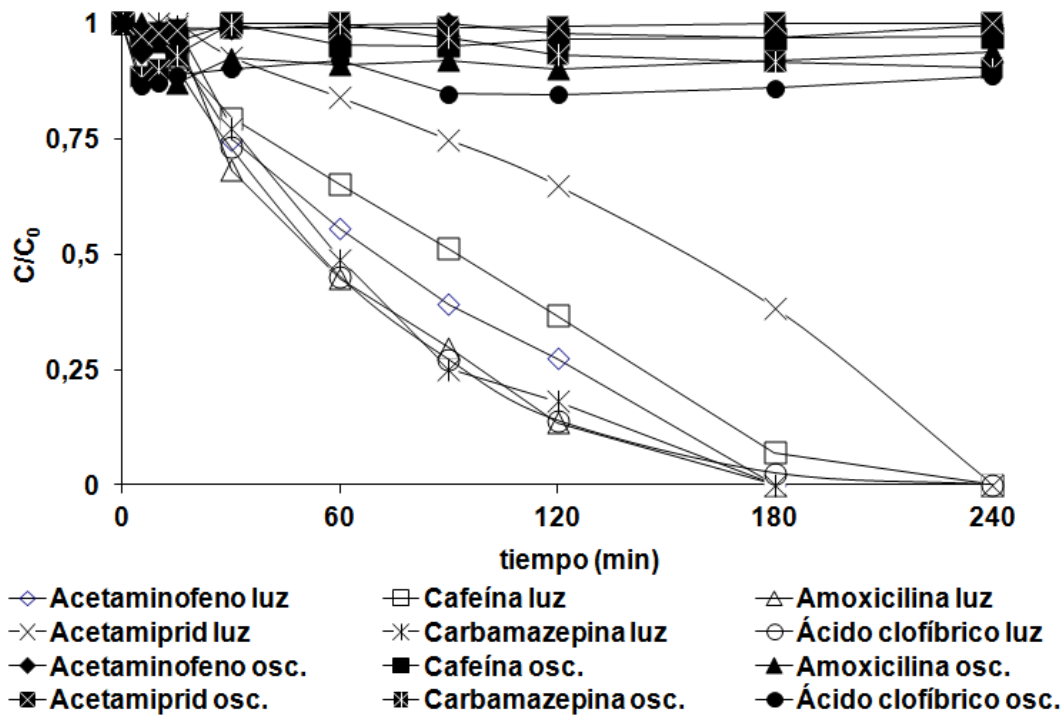


Figura 5.1.1.2: Concentración relativa de contaminantes emergentes MEZCLA 1 (5 mg/L de cada CE) (oscuridad y simulador solar) en el tratamiento con  $TiO_2$  0.2 g/L en función del tiempo

Suponiendo una cinética de degradación de pseudo-primer orden, se calcularon las constantes cinéticas de degradación para cada uno de los contaminantes emergentes presentes en la mezcla (Figura 5.1.1.3.). De esta forma, se consiguió establecer el orden de reactividad de los compuestos en el proceso de fotocatalisis heterogénea en simulador solar: ácido clofíbrico > carbamazepina > amoxicilina > acetaminofeno > cafeína > acetamiprid.

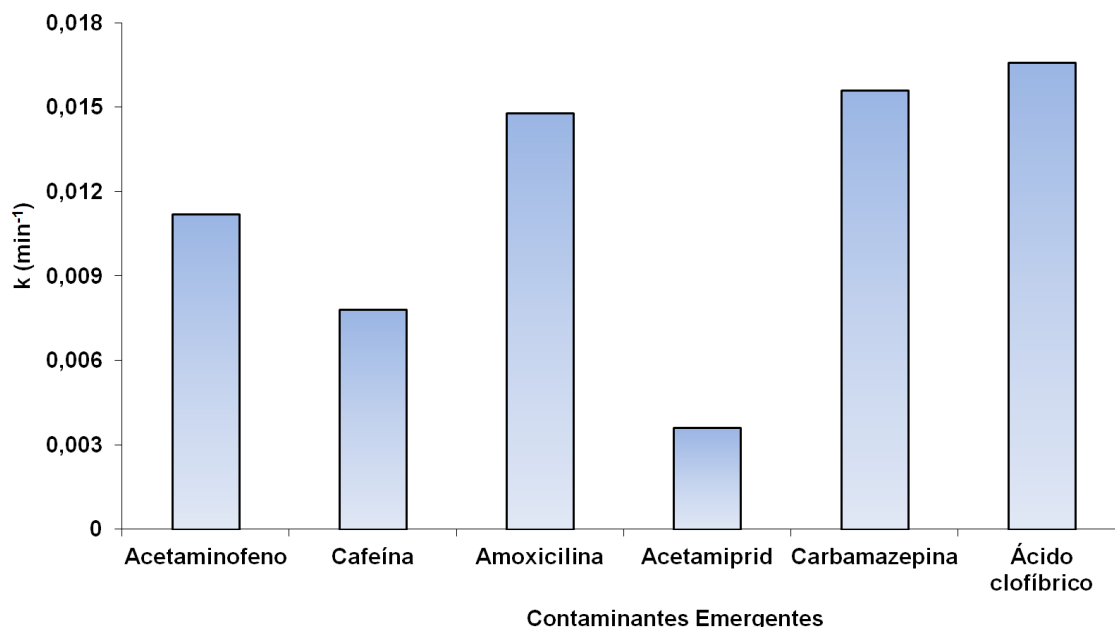


Figura 5.1.1.3: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Tratamiento con TiO<sub>2</sub> 0.2 g/L en simulador solar

Para estudiar la oxidación de la muestra, los parámetros DQO y COD fueron evaluados al inicio y al final del proceso, donde se observó un descenso de DQO de 80%, mientras que la mineralización fue de 70% tal y como indica los valores que se reflejan en la Tabla 5.1.1.1. La evaluación de la efectividad en oxidación del proceso en todos los tratamientos realizados sobre aguas fortificadas con contaminantes emergentes (5 mg/L de cada CE) se efectuó mediante el cálculo de los parámetros EOC y EOP. El Estado de Oxidación del Carbono (EOC ec. 5.1.1) indica el avance de la oxidación en la disolución y el grado de oxidación de los compuestos presentes en la mezcla inicial. Por otra parte, el Estado de Oxidación Promedio (EOP) indica variaciones en la composición de la materia orgánica disuelta en el efluente (EOP ec. 5.1.2).

$$EOC = 4 - 1.5 \cdot \frac{DQO}{COD_0} \quad (ec. 5.1.1)$$

$$EOP = 4 - 1.5 \cdot \frac{DQO}{COD} \quad (ec. 5.1.2)$$

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	23.84	56	0.48
240	7.09	11	3.31

Tabla 5.1.1.1: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento TiO<sub>2</sub> (simulador solar)

La variación de los valores de EOC (0.48 a 3.31) indica un elevado grado de oxidación al final del tratamiento que coincide con la gran mineralización que se consigue, llegando a 7.09 mg/L de carbono orgánico disuelto en 240 minutos. (Tabla 5.1.1.1).

El vertido de las aguas tratadas hace imprescindible la realización de un estudio toxicológico antes de ser vertidas al sistema de alcantarillado. Para obtener información acerca de la evolución de la toxicidad de la muestra con el tratamiento, se realizaron pruebas de inhibición de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*; en primer lugar se determinó la toxicidad individual de cada CE midiendo sus EC50. Este parámetro se define como la concentración de contaminante (mg/l) necesaria para producir la muerte del 50% de los individuos (50% de inhibición de la luminiscencia por *Vibrio fischeri*). En los contaminantes investigados se obtuvieron menores concentraciones en acetamiprid (112 mg/L) y ácido clofíbrico (283 mg/L) para alcanzar una inhibición del 50%, por lo que estos compuestos son los más tóxicos de la mezcla estudiada (Tabla 5.1.1.2).

En el caso del agua tratada en el simulador solar se produce un aumento inicial de la toxicidad hasta los 120 minutos (Figura 5.1.1.4), probablemente debido a la generación de intermedios tóxicos como el clorofenol; posteriormente disminuye llegando a los 240 min a valores próximos a los iniciales, donde ya no se detecta clorofenol, únicamente se observan derivados de cafeína y trazas de acetamiprid que no parecen aportar toxicidad significativa (Figura 5.1.1.5.b).

Contaminantes Emergentes	EC50 (mg/L)
Acetaminofeno	2624
Cafeína	3704
Amoxicilina	1333
Acetamiprid	112
Carbamazepina	469
Ácido clofíbrico	283

Tabla 5.1.1.2: Concentración Efectiva 50 (EC50) de los 6 contaminantes emergentes investigados

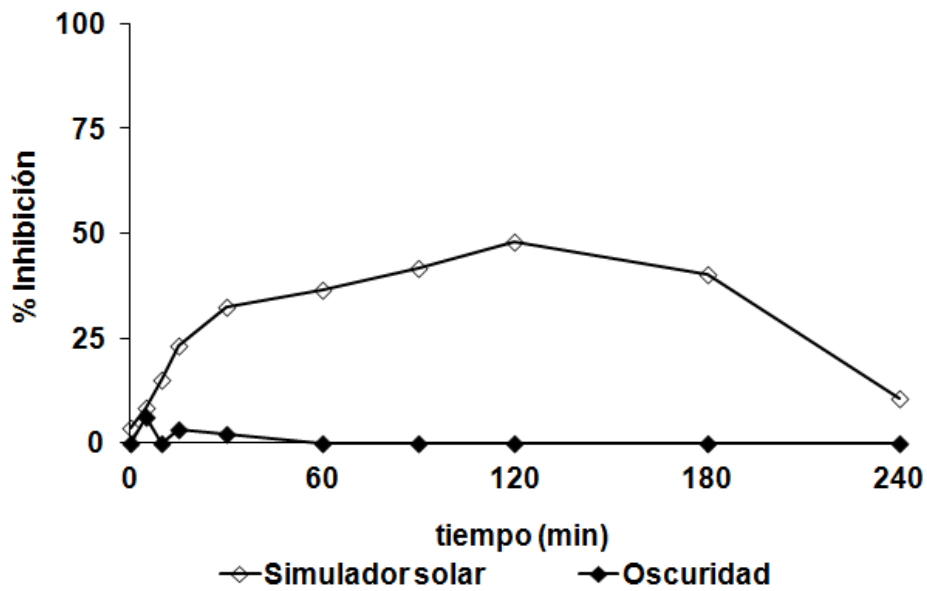


Figura 5.1.1.4: Evolución de toxicidad por inhibición de luminiscencia de *Vibrio fischeri* de la mezcla 1 durante el tratamiento con  $TiO_2$  (0.2 g/L) en simulador solar y oscuridad. Porcentaje de inhibición frente al tiempo



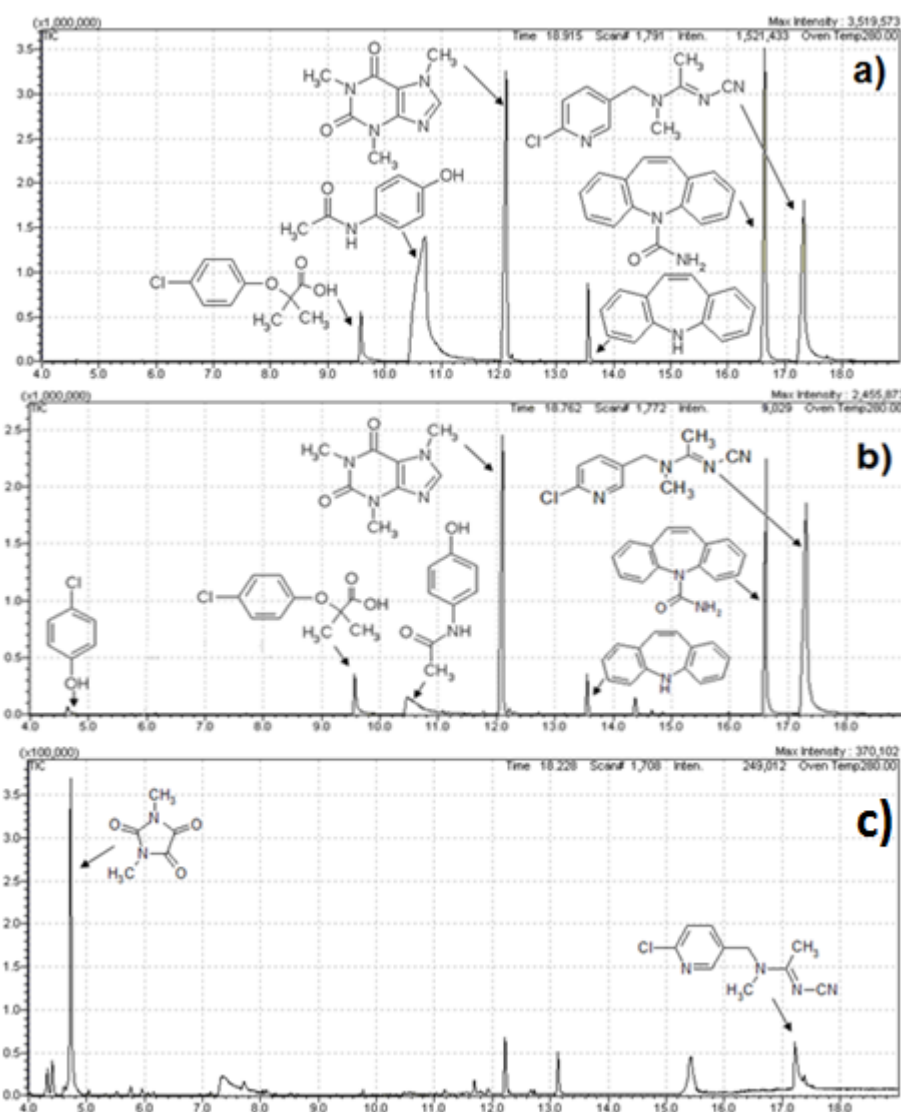


Figura 5.1.1.5: Análisis de identificación de intermedios en el tratamiento con  $\text{TiO}_2$  0.2 g/L en simulador solar de la mezcla 1): a) Cromatograma inicial (t = 0 min), b) Cromatograma (t=120 min), c) Cromatograma final (t=240 minutos)

- **Planta piloto**

### Degradación de 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)

Una vez analizados los datos en simulador solar, las pruebas de fotocátalisis solar pasaron a realizarse en planta piloto (4 L) con agua de EDAR como matriz, fortificándola con 5 mg/L de cada CE a estudio y utilizando una cantidad de fotocatalizador análoga a la que se aplicó a escala de laboratorio ( $\text{TiO}_2$  0.2 g/L). El estudio cinético de los contaminantes emergentes presentes, así como la evolución de la toxicidad del efluente durante el tratamiento se siguieron en función del tiempo de radiación normalizado ( $t_{30W}$ ) (Figura 5.1.1.6). En este caso, se consiguió eliminar

completamente la amoxicilina, seguido del acetaminofeno (82% degradado), carbamazepina (55%), clofibrico y cafeína que presentan una tendencia similar (degradación de 40%), mientras que el acetamiprid resultó ser muy resistente al proceso fotocatalítico (10% eliminado). A partir de estos datos, se realizó el cálculo de las constantes cinéticas de degradación (Figura 5.1.1.7), por lo que queda establecido el orden de reactividad con radiación solar en planta: amoxicilina > acetaminofeno > carbamazepina > ácido clofibrico > cafeína > acetamiprid. Estas diferencias en el orden de reactividad respecto a los observados en simulador solar pueden justificarse, ya que el espectro del simulador solar empleado no coincide exactamente con la radiación solar sino que tiene una cola en su espectro que se mete en la zona de 280-300 nm como se observa en la Figura 5.1.1.8.

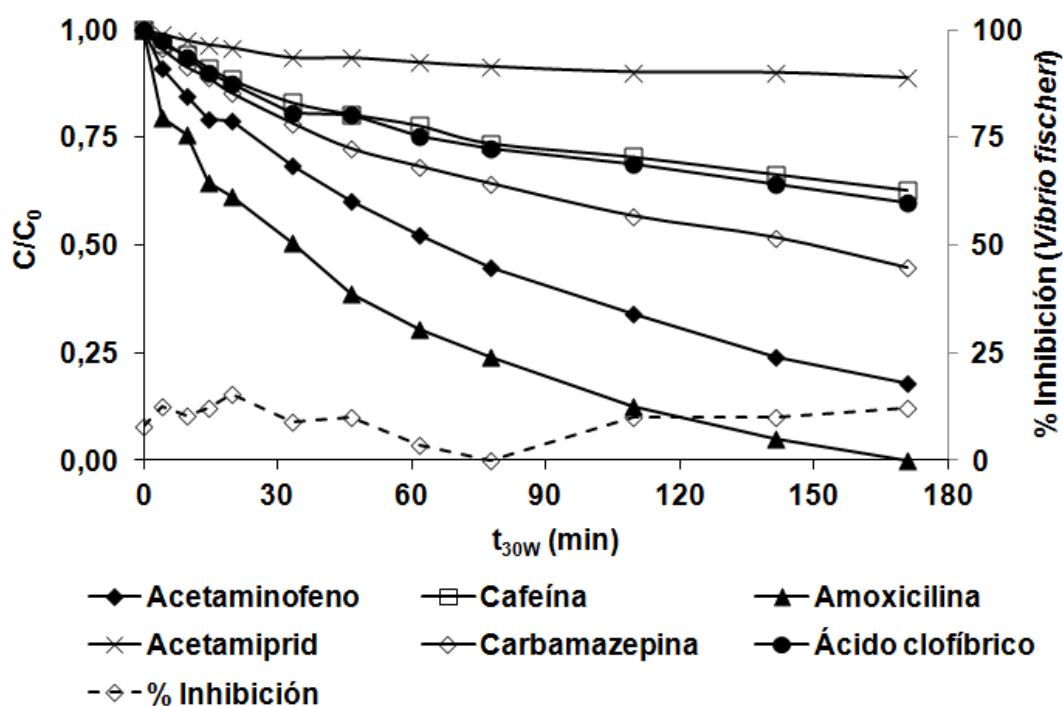


Figura 5.1.1.6: Concentración relativa de contaminantes emergentes (MEZCLA 1 con 5 mg/L de cada CE) durante el tratamiento con  $TiO_2$  (0.2 g/L) en agua de EDAR y % inhibición (planta piloto) en función de  $t_{30W}$

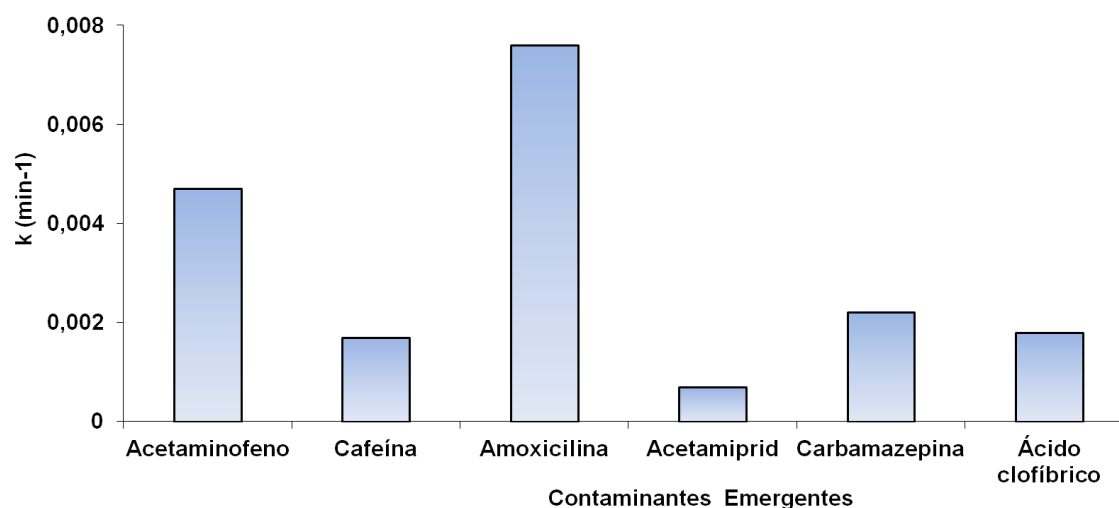


Figura 5.1.1.7: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Tratamiento de la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE) con TiO<sub>2</sub> 0.2 g/L en planta piloto (agua EDAR)

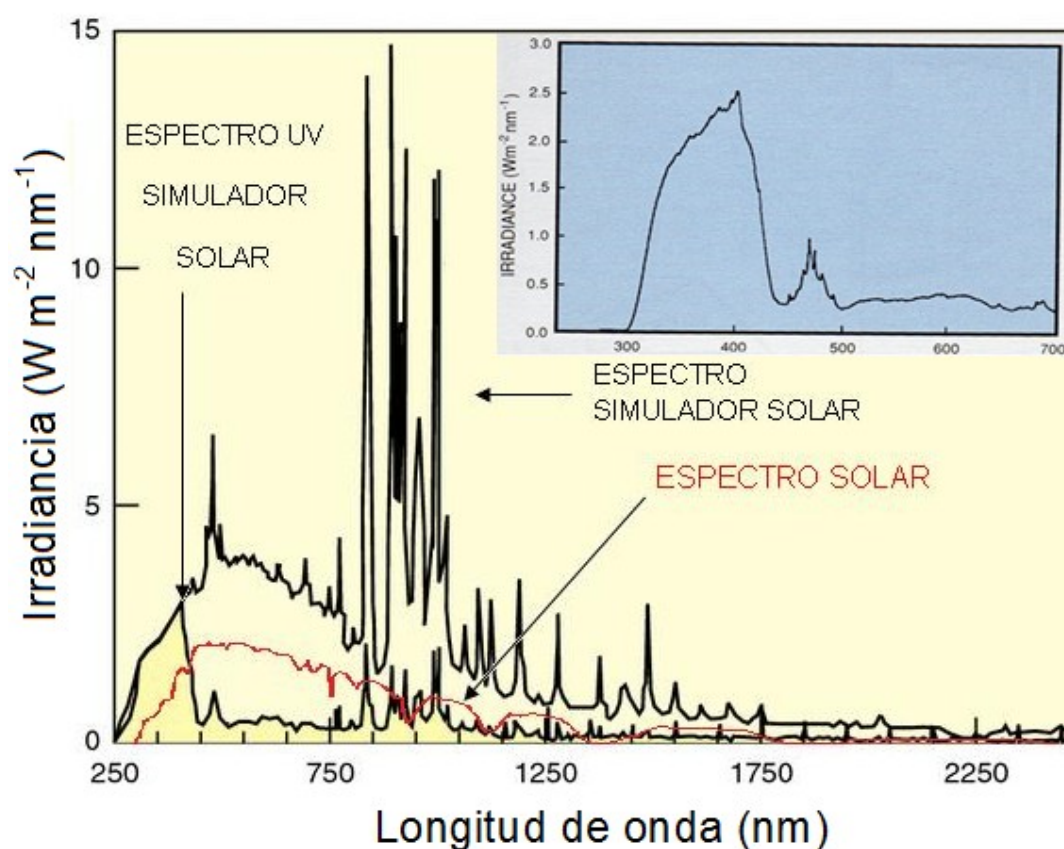


Figura 5.1.1.8: Superposición de espectros solar y espectro simulador solar

Por otra parte, en los análisis de toxicidad por inhibición de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*, se observa que la toxicidad presenta fluctuaciones entre el 8-12% de inhibición, probablemente debido a la generación y eliminación de intermedios de

reacción tóxicos, tal y como muestra el resultado obtenido por GC-MS donde se detectó la presencia de p-clorofenol y 6-cloro-3-piridilmetilamina (Figura 5.1.1.11. b).

El seguimiento de la demanda química de oxígeno (DQO) y del carbono orgánico disuelto (COD) proporcionó información sobre la evolución de la oxidación de la muestra; se observa un descenso de DQO que justifica una oxidación de la materia orgánica, mientras que el COD no presentó variaciones significativas (Figura 5.1.1.9.), y por lo tanto, la oxidación de los contaminantes no llegó a mineralizar, sino que se generaron intermedios de reacción, tal y como se observa en el análisis de cromatografía de gases (Figura 5.1.1.11. b).

Los valores de EOC se incrementan paulatinamente durante el tratamiento en planta piloto (0.8 a 1.50) en el que únicamente se producen variaciones en la demanda química de oxígeno, mientras que el parámetro EOP presenta un mayor incremento (46 a 141 minutos de  $t_{30W}$ ) donde se produce mayor porcentaje de eliminación de los contaminantes presentes, y por lo tanto, varía la composición del efluente. A partir de ese momento, el estado de oxidación promedio de la mezcla se estabiliza, indicando que tenemos una disolución estable en cuanto a oxidación y que al prolongar más el tiempo de tratamiento lo que hacemos es mineralizar la muestra.

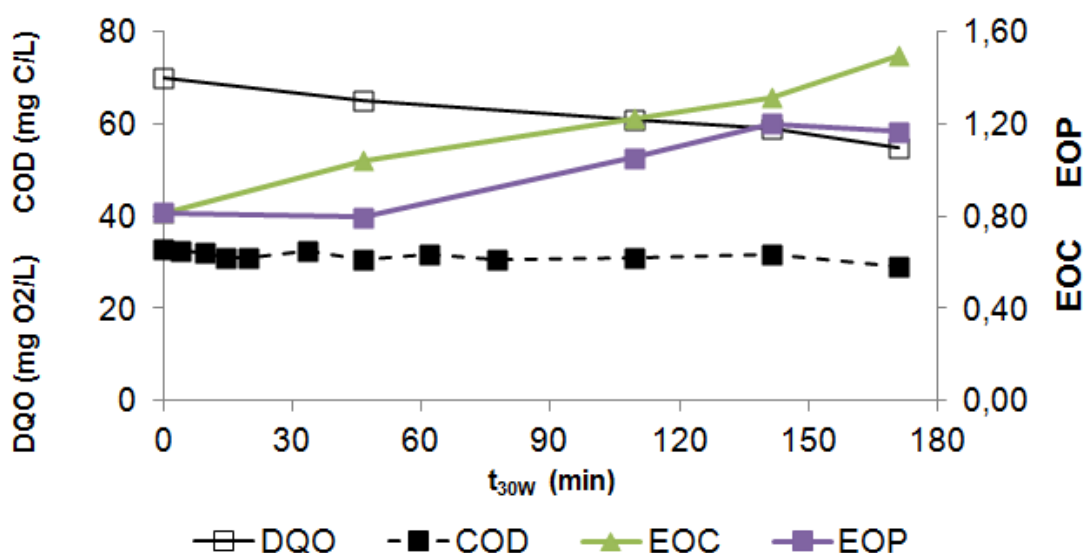


Figura 5.1.1.9: DQO (mg O<sub>2</sub>/L) y COD (mg C/L) en eje y primario, EOC y EOP en eje y secundario frente a  $t_{30W}$ . Fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> (0.2 g/L) en planta piloto. Mezcla 1 (5 mg/L de cada contaminante emergente)

Los resultados cinéticos obtenidos (simulador solar y planta piloto) reflejaron una mayor velocidad de degradación en simulador solar en todos los contaminantes estudiados (Figura 5.1.1.10), probablemente debido a la fracción de la región UV extra que emite el simulador solar (Figura 5.1.1.8), sin embargo, estos resultados no son completamente comparables ya que la geometría de los reactores es muy diferente.

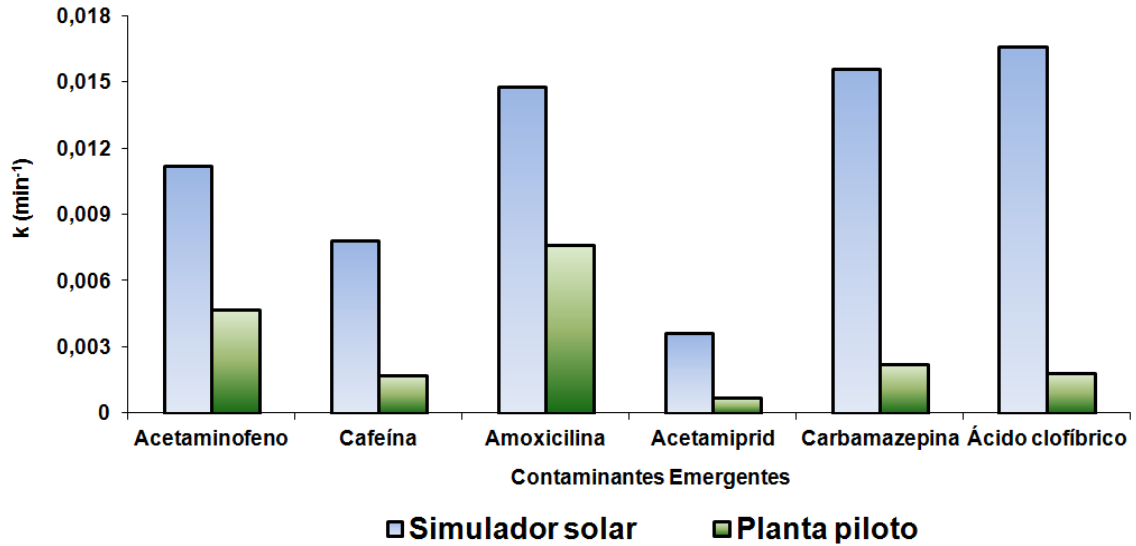


Figura 5.1.1.10. Comparativa de cinéticas de degradación (simulador solar y planta piloto) en fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> (0.2 g/L)

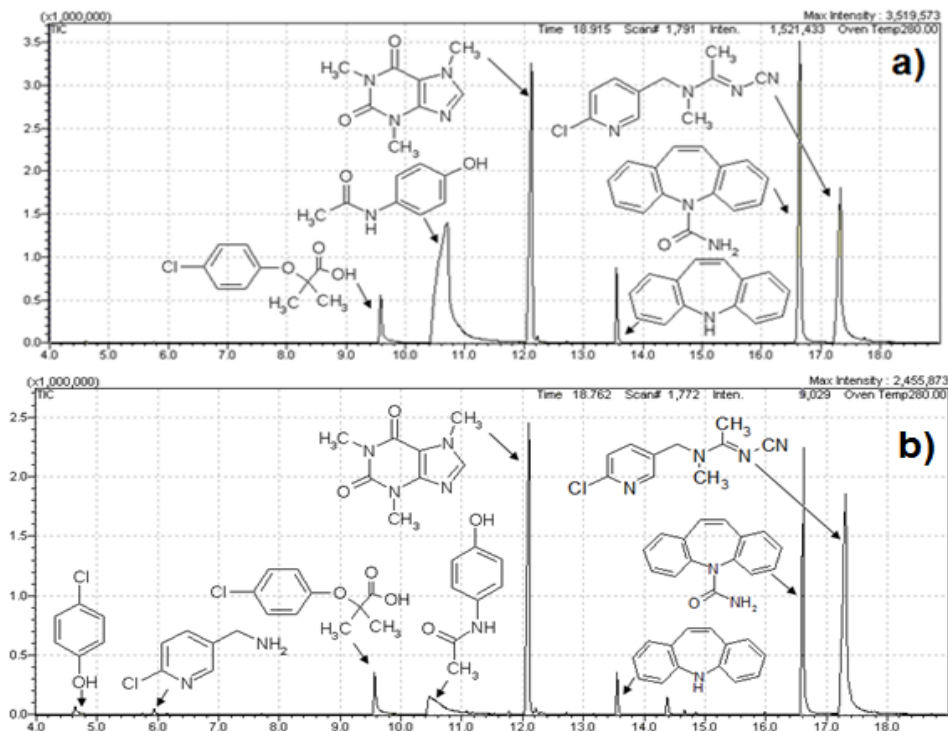


Figura 5.1.1.11: Análisis de identificación de intermedios (agua EDAR): (TiO<sub>2</sub> en planta piloto de la mezcla 1 5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t<sub>30W</sub> = 0 min), b) Cromatograma final (t<sub>30W</sub> = 171 min)

### Degradación de 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 2)

Tras el análisis de agua de salida de decantador secundario de EDAR, se procedió a realizar una nueva tanda de experimentos con esta agua como matriz acuosa, fortificando con los principales contaminantes emergentes detectados diclofenaco, tiabendazol, cafeína, acetaminofeno, trimetoprima y acetamiprid (MEZCLA 2). El proceso se realizó en planta piloto con  $\text{TiO}_2$  (0.2 g/L), y el objetivo era determinar el orden de reactividad real de estos compuestos, ya que debido a la gran variabilidad que presenta su concentración en aguas reales, no permite estimar con exactitud la velocidad de degradación en el medio natural. El proceso fotocatalítico consiguió eliminar los siguientes porcentajes de cada uno de los contaminantes emergentes presentes en la mezcla: diclofenaco (92%), tiabendazol (70%), cafeína (38%) (Figura 5.1.1.12). Por lo tanto, el orden de reactividad queda establecido por los valores de las constantes cinéticas de degradación: diclofenaco > tiabendazol > cafeína > acetaminofeno > trimetoprima > acetamiprid (Figura 5.1.1.13).

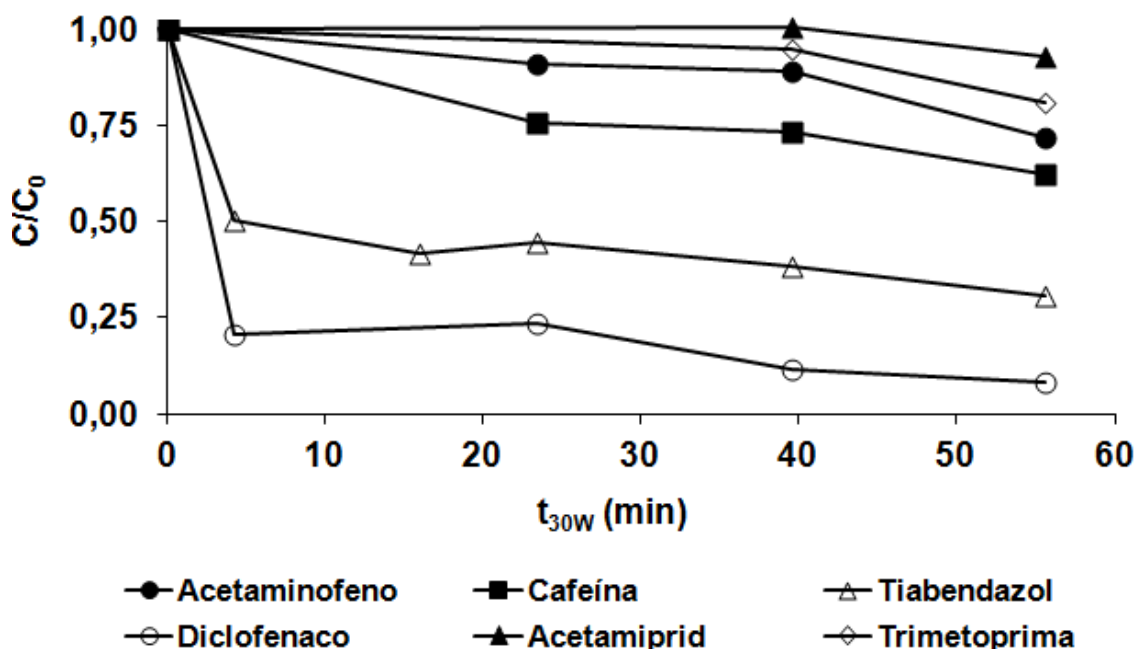


Figura 5.1.1.12: Concentración relativa de contaminantes emergentes (MEZCLA 2 5 mg/L de cada CE) en planta piloto en función de  $t_{30W}$ . Fotocátalisis  $\text{TiO}_2$  (0.2g/L) en agua EDAR

Los ensayos de toxicidad (inhibición *Vibrio fischeri*) no mostraron valores relevantes durante el tratamiento fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  en planta piloto, ya que no presentaban ninguna relación con las curvas de degradación de los contaminantes emergentes presentes en el efluente fortificado.

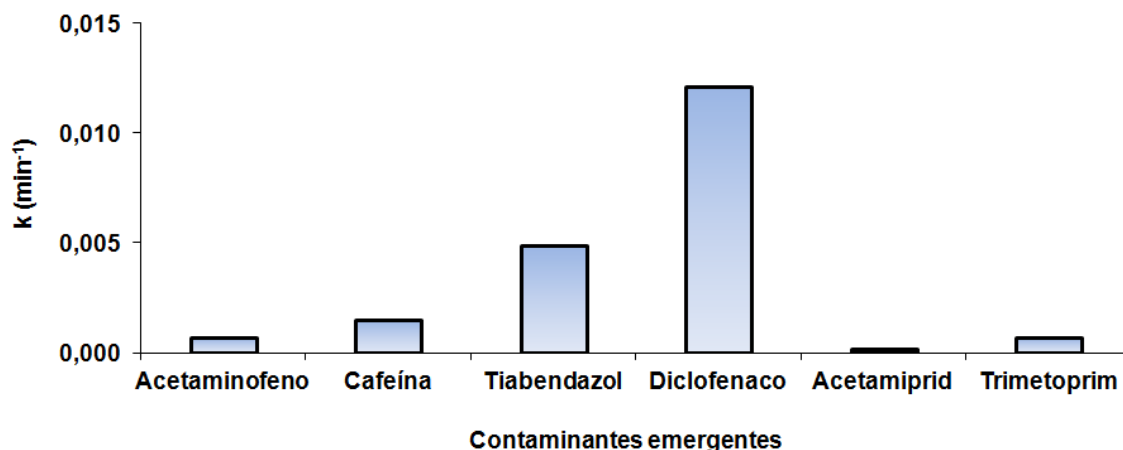


Figura 5.1.1.13: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$  (0.2 g/L) de la MEZCLA 2 (5 mg/L de cada contaminante) en agua EDAR

En los procesos de fotocatálisis heterogénea ( $\text{TiO}_2$ ) aplicados sobre los contaminantes emergentes estudiados, se ha evaluado la efectividad de los tratamientos realizados en simulador solar y planta piloto. De igual forma, se estudió la aplicabilidad de los procesos foto-Fenton en medio neutro, por lo que se realizaron pruebas con diferentes agentes complejantes del hierro (tonal HTN, quitosano y ácidos húmicos) utilizando contaminantes patrón (cafeína, ácido ferúlico), para posteriormente realizar ensayos con mezclas de contaminantes emergentes aplicando procesos foto-Fenton a pH neutro, así como en condiciones óptimas (pH ácido).

### 5.1.2. ESTUDIO DE LOS POSIBLES COMPLEJANTES DEL HIERRO

Es conocida la gran capacidad del proceso foto-Fenton para degradar contaminantes refractarios presentes en aguas (Wiszniewski J. y col. 2006, Zaviska F. y col. 2009); no obstante, el principal inconveniente de este proceso es que sus efectos óptimos se obtienen a pH muy ácido (2.8) (Fenton H. J. H. 1894). Este condicionante imposibilita su aplicación en aguas naturales o en aguas de salida de EDAR que deben ser vertidas a un efluente natural. No obstante, la aplicación directa del proceso Fenton a pH neutro provoca la precipitación del hierro con lo que se elimina su posibilidad de actuar como fotocatalizador en el proceso.

La necesidad de trabajar en medio neutro con aguas naturales hace, por tanto, interesante la búsqueda de compuestos capaces de mejorar la estabilidad del hierro en estas condiciones. De cualquier modo, la aplicabilidad de estos agentes quelantes estará condicionada por el tipo de agua y contaminante a tratar.

En esta Tesis se ha realizado un estudio de la viabilidad de aplicación en procesos foto-Fenton de diferentes compuestos potencialmente estabilizantes del hierro en disolución. Entre ellos destacamos: Tonal HTN, quitosano-glutaraldehído y ácidos húmicos. Otros complejantes como EDTA ya han sido previamente estudiados por otros autores (Buettner G.R. y col. 1983, Xue X. y col. 2009).

### **A) TONAL HTN**

El producto TONAL HTN es un producto comercial utilizado en la industria textil, concretamente en los procesos de tintura como retardador igualador. A pesar de que no se han podido encontrar especificaciones de este producto, un análisis previo por GC-MS mostró una diversa composición en polietilenglicol, cuyo carácter aniónico hace de este producto un buen candidato para la quelación de las especies iónicas de hierro.

Se comprobó la efectividad del proceso de degradación a pH neutro mediante la utilización de un contaminante modelo (ácido ferúlico 50 mg/L), donde además a efectos de comparación, se realizaron otros experimentos en condiciones óptimas para Fenton (pH =2.8) en presencia y ausencia de HTN. Los resultados no resultaron satisfactorios como se comprueba en la gráfica 5.1.2.1.

En los ensayos realizados a pH ácido cabe destacar la rapidez en la eliminación del ácido ferúlico (3 minutos), mientras que en esas mismas condiciones en presencia de HTN la degradación se ralentiza considerablemente. De la misma forma, en condiciones próximas a la neutralidad la presencia de HTN disminuye la eficiencia del proceso ya que solamente llega a degradar un 50% en 30 minutos (Figura 5.1.2.1).



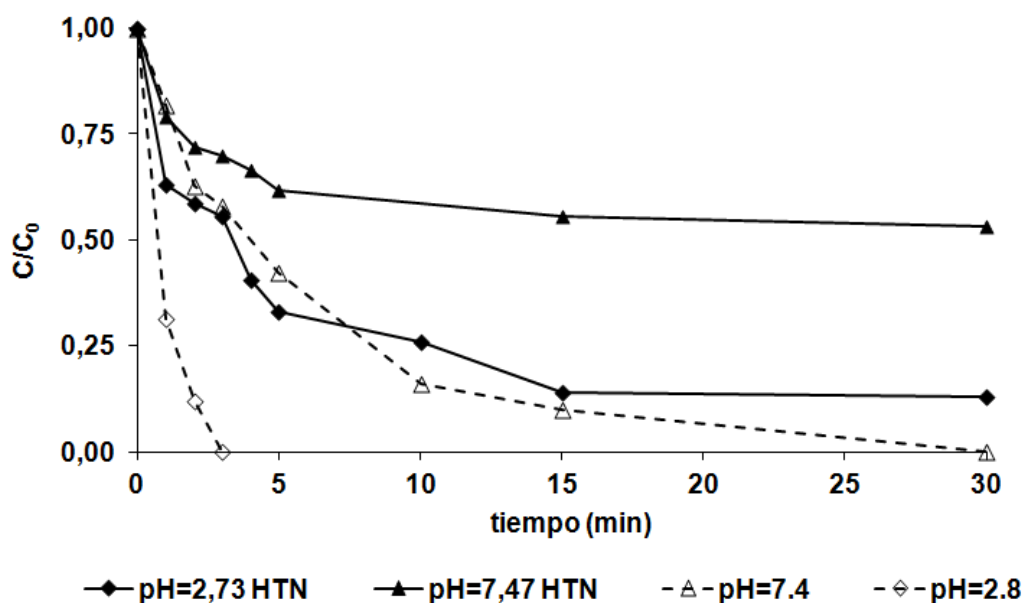


Figura 5.1.2.1: Concentración relativa de ácido ferúlico (50 mg/L) en función del tiempo en los tratamientos foto-Fenton aplicados ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  168 mg/L, HTN 0.06 mL/L)

La baja eficiencia de degradación obtenida en los procesos aplicados con HTN hace intuir, que a pesar de que el hierro está en disolución, la estabilidad del complejo Fe-HTN es tan elevada que no permite al hierro intervenir en los procesos de generación de especies reactivas responsables de la degradación del contaminante. Por tanto, la aplicabilidad de este compuesto en el proceso foto-Fenton a pH neutro queda descartada.

## B) QUITOSANO-GLUTARALDEHIDO

La unión de las cadenas de quitosano (CS) mediante el entrecruzamiento con glutaraldehído (GLA), permite incrementar la resistencia del quitosano frente a las especies reactivas. Sin embargo, disminuyen los grupos amino disponibles para interactuar con las especies iónicas del hierro (Figura 1.5.6.5).

Se realizaron 5 experimentos de degradación de cafeína (50 mg/L) para evaluar el efecto de CS-GLA en los tratamientos foto-Fenton a pH neutro. En primer lugar, el ensayo de fotólisis no presentó variaciones significativas de la concentración durante 180 minutos de exposición. Al proceder con el proceso foto-Fenton a pH neutro se llegó a un 40% de eliminación, mientras que en presencia de CS-GLA (0.05 g/L) y  $\text{Fe}^{2+}$  (0.25 mM) se observa una ligera mejora en la eficiencia (50% degradación).

En cambio, al trabajar con CS-GLA (2 g/L) y  $\text{Fe}^{2+}$  (10 mM) se consiguió una velocidad de degradación elevada, muy similar a las condiciones óptimas (Figura 5.1.2.2.); el inconveniente fue que en el proceso se produjo un gran descenso de pH a 2.41, lo que hace inviable su aplicación en aguas naturales.

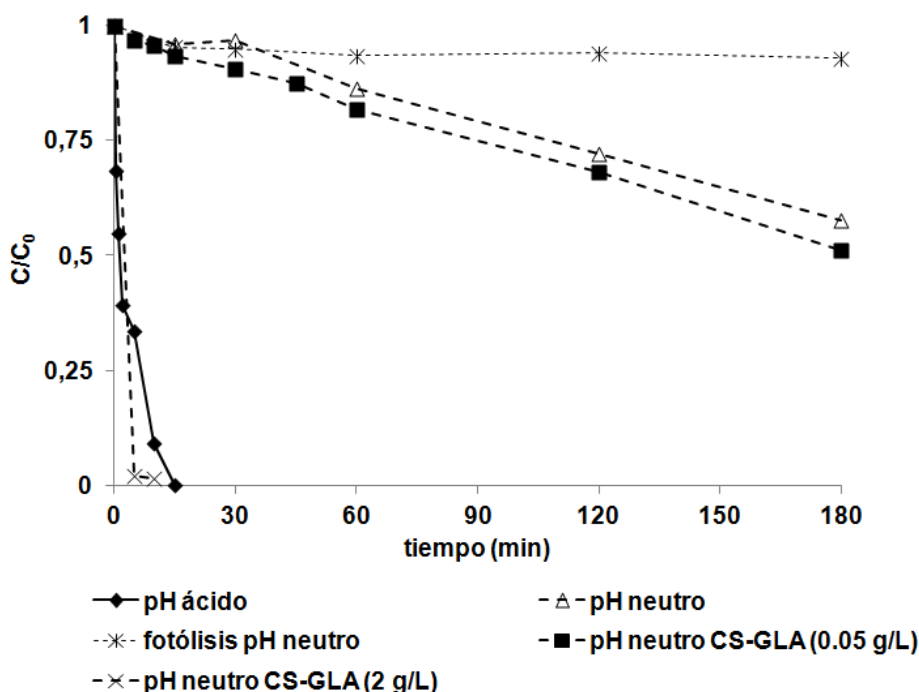


Figura 5.1.2.2: Concentración relativa de cafeína (50 mg/L) en función del tiempo en los tratamientos foto-Fenton a pH neutro ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  247 mg/L) con quitosano-glutaraldehído (CS-GLA)

### C) ÁCIDOS HÚMICOS

La presencia de sustancias húmicas en aguas naturales (ríos) hace interesante el estudio de aplicabilidad de estas sustancias como agentes complejantes en el tratamiento de efluentes contaminados.

Los experimentos realizados en diferentes matrices acuosas (agua destilada, agua de red y agua de río) en presencia/ausencia de ácidos húmicos (10 mg/L) para la degradación de ácido ferúlico (50 mg/L) proporcionó diferentes resultados (Figura 5.1.2.3). En primer lugar, los tratamientos foto-Fenton a pH neutro en agua destilada en presencia de sustancias húmicas y en agua de río producen una curva de degradación muy similar llegando a valores próximos a 85% en 10 minutos. Estos resultados resultan muy interesantes, ya que abren una puerta a la posibilidad de

aplicar el proceso foto-Fenton en condiciones de neutralidad en aguas naturales, cuya composición normalmente contiene estas sustancias húmicas que favorecen la estabilización de la cantidad de hierro suficiente para que se generen las especies reactivas necesarias en el proceso de oxidación y por tanto el proceso foto-Fenton sea viable y efectivo.

En cambio, el tratamiento llevado a cabo en agua de red ralentiza claramente la velocidad de degradación (20% en 10 minutos) en comparación al experimento realizado en condiciones óptimas que consigue eliminar el ácido ferúlico en 3 minutos. Esta ralentización en aguas de red, probablemente sea debido a la formación de especies reactivas de menor potencial de oxidación generadas por la presencia de iones en disolución como cloruros y carbonatos que compiten con el contaminante por los radicales hidroxilos formados en el proceso Fenton.

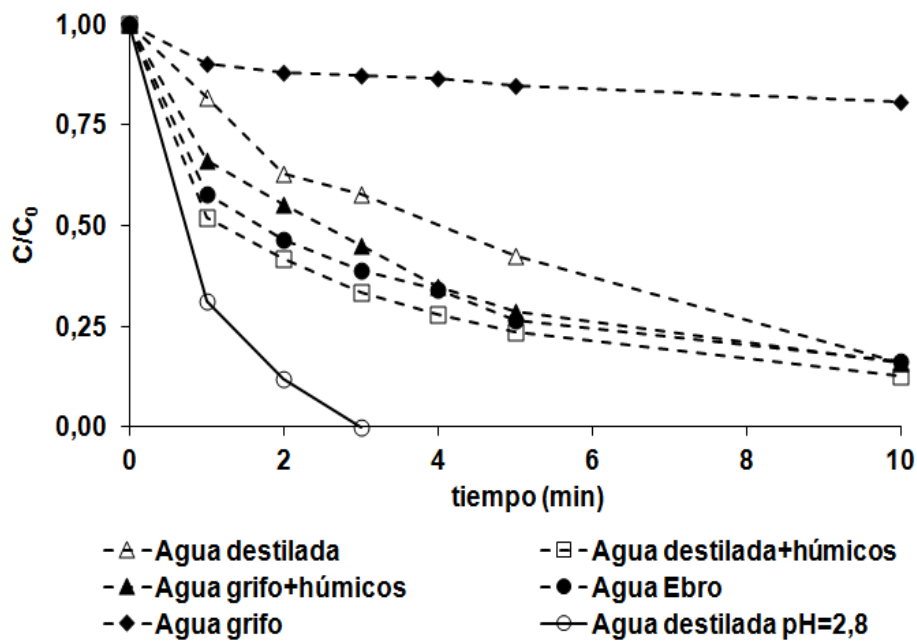


Figura 5.1.2.3: Concentración relativa de ácido ferúlico en función del tiempo en los tratamientos foto-Fenton aplicados ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  168 mg/L, HA 10 mg/L)

### 5.1.3. APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON A pH NEUTRO (5 mg/L CE)

Tras realizar los estudios de estabilidad del hierro en disolución se procedió a investigar la efectividad del hierro en bajas concentraciones para actuar como fotocatalizador en el proceso Fenton. Se realizaron ensayos foto-Fenton a pH neutro con bajas cantidades de hierro, en 2 matrices acuosas diferentes: agua destilada y agua de decantador secundario de EDAR.

- **Proceso Fenton a pH neutro (MEZCLA 1)**

El proceso Fenton a pH neutro aplicado a la mezcla 1 no muestra variaciones significativas de la concentración inicial de contaminantes, excepto en el caso de la amoxicilina que se consigue degradar hasta 75% de la concentración inicial presente en el agua fortificada (Figura 5.1.3.1).

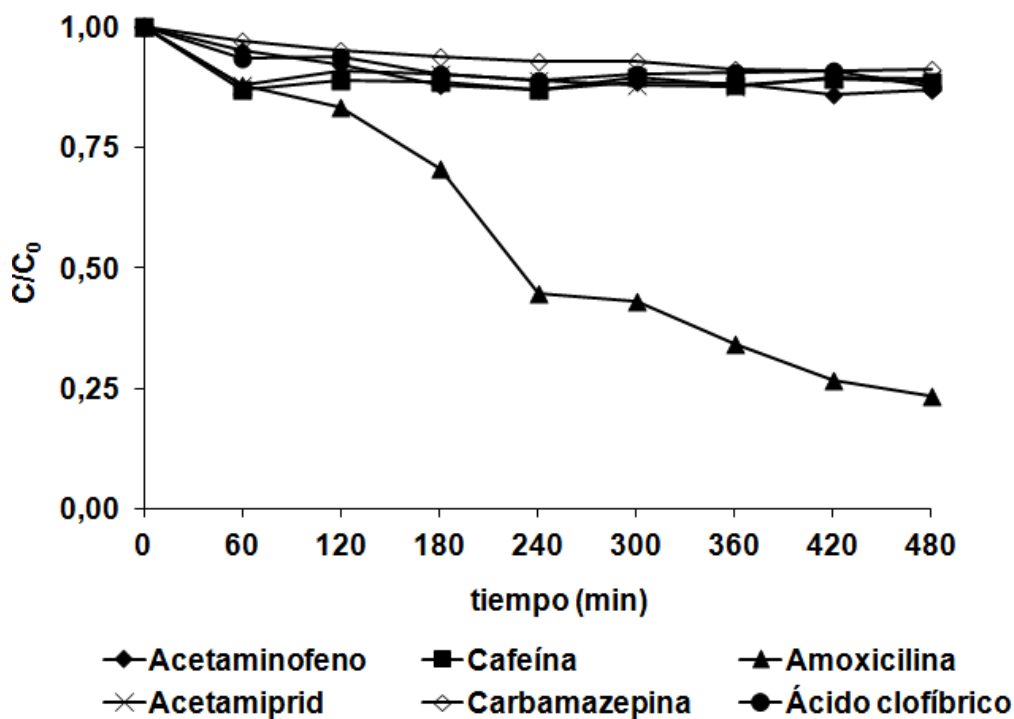


Figura 5.1.3.1: Concentración relativa de contaminantes emergentes en función del tiempo. Fenton a pH neutro (agua destilada) ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5 mg/L

La elevada degradación de amoxicilina que se obtiene en el proceso foto-Fenton a pH neutro en comparación con el resto de contaminantes emergentes hace interesante realizar un estudio de hidrólisis de este antibiótico para analizar los cambios de la concentración inicial en disolución acuosa.

- **Ensayo de hidrólisis (amoxicilina 50 mg/L)**

Las pruebas de hidrólisis realizadas en dos tipos de matrices acuosas (agua destilada y agua potable) mostraron una mayor degradación en agua potable, mientras que en agua destilada el descenso de la concentración inicial fue menos acusado (Figura 5.1.3.2).

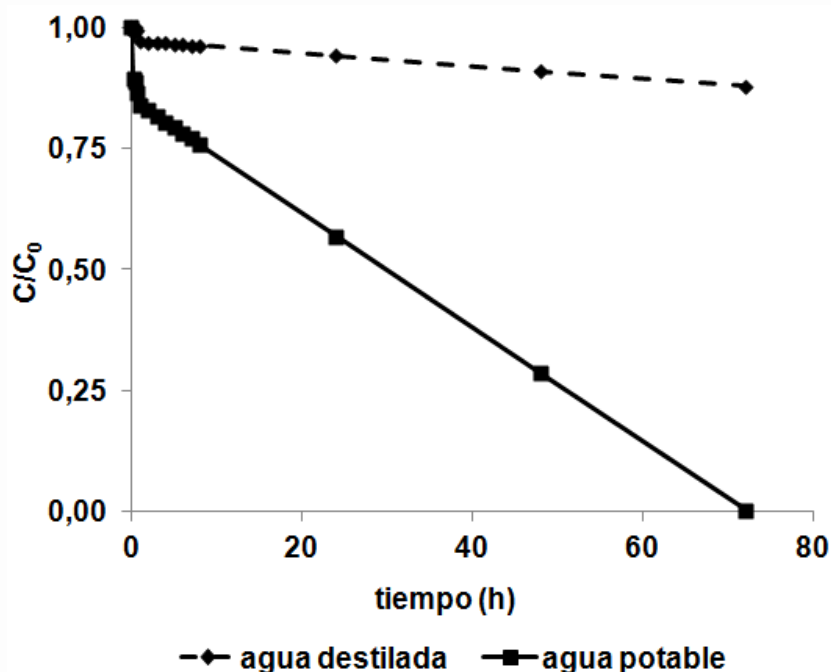


Figura 5.1.3.2: Concentración relativa de amoxicilina (50 mg/L) en función del tiempo. Comparativa de hidrólisis en dos tipos de matrices acuosas (agua destilada y agua potable)

- **Simulador solar**

#### **MATRIZ ACUOSA: AGUA DESTILADA**

Los estudios preliminares sobre sustratos de agua destilada, se realizaron para observar el comportamiento de los contaminantes emergentes en ausencia de especies que pudieran interactuar en el tratamiento, y de esta forma, obtener unos datos experimentales que servirían de control en los experimentos realizados sobre agua potable y agua de salida de EDAR.

## Degradación a 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)

### Fotólisis a pH neutro (agua destilada)

El proceso de fotólisis permite comprobar el efecto exclusivo de la radiación sobre los contaminantes presentes, y por ello, se considera un ensayo de control imprescindible para los posteriores tratamientos. De esta forma, la mezcla de los 6 contaminantes: amoxicilina, acetaminofeno, carbamazepina, cafeína, acetamiprid y ácido clofibrico (5 mg/L de cada uno de ellos) mostró la efectividad del proceso frente al ácido clofibrico (100 % degradado), amoxicilina y acetamiprid (50 % degradado), mientras que no se observó efecto alguno frente a los tres contaminantes restantes durante las 8 horas de tratamiento (Figura 5.1.3.3). Las constantes cinéticas de pseudo primer orden que se determinaron (Figura 5.1.3.4) permitieron establecer el orden de reactividad frente a la fotólisis: ácido clofibrico > amoxicilina > acetamiprid > acetaminofeno > carbamazepina > cafeína.

El ensayo de toxicidad realizado mostró variaciones en el porcentaje de inhibición; la muestra inicial presenta una toxicidad muy baja y se produce un aumento inicial hasta los 120 min, seguido por una disminución gradual hasta alcanzar a los 420 min valores próximos a los iniciales (Figura 5.1.3.3), probablemente debido a la formación de intermedios cuya toxicidad es superior a los principios activos iniciales. Para poder interpretar estas variaciones, se realizaron análisis mediante GC-MS, en los que se detectó concentraciones traza de fenol y acridina al final del tratamiento (480 minutos) (Figura 5.1.3.5).

En cuanto al grado de mineralización, no se aprecia variación en el valor del carbono orgánico disuelto; sin embargo, si se produce un descenso de la demanda química de oxígeno, lo que demuestra la formación de intermedios de reacción más oxidados. El ligero incremento de los valores de EOC indica una baja oxidación del carbono presente en los compuestos orgánicos de la disolución fortificada (Tabla 5.1.3.1).

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	21.21	73	-1.16
480	21.63	62	-0.38

Tabla 5.1.3.1: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento de fotólisis a pH neutro (agua destilada)

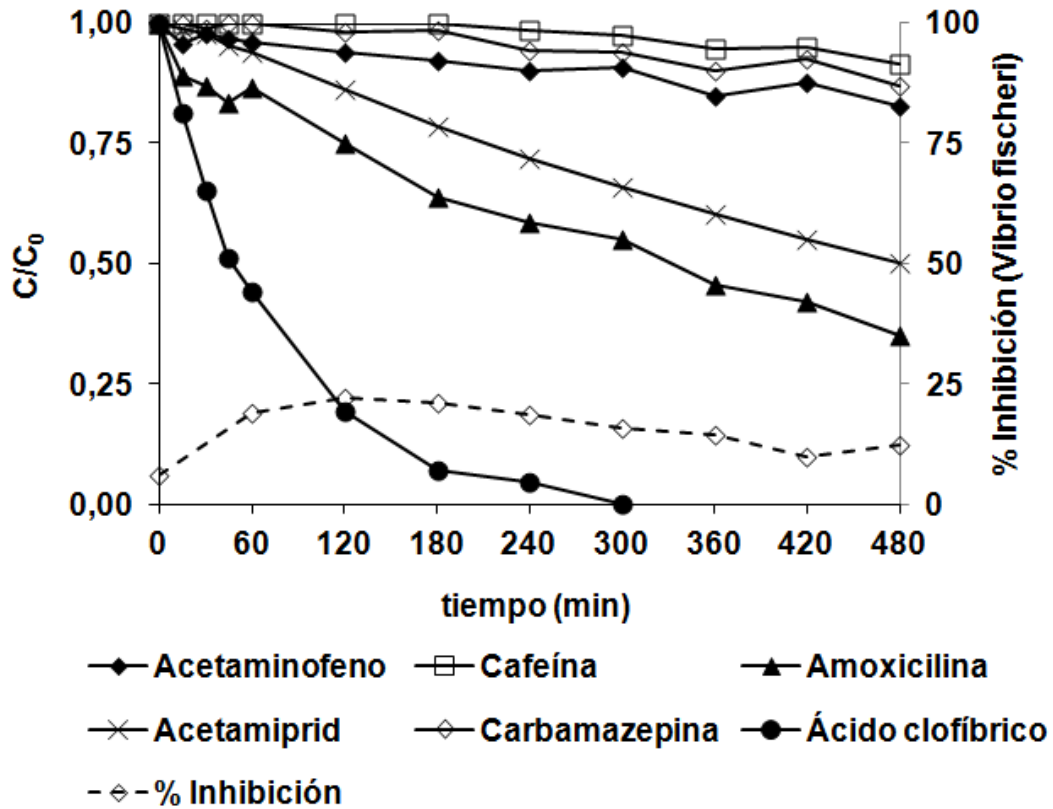


Figura 5.1.3.3: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (agua destilada). Concentración inicial de cada CE = 5 mg/L

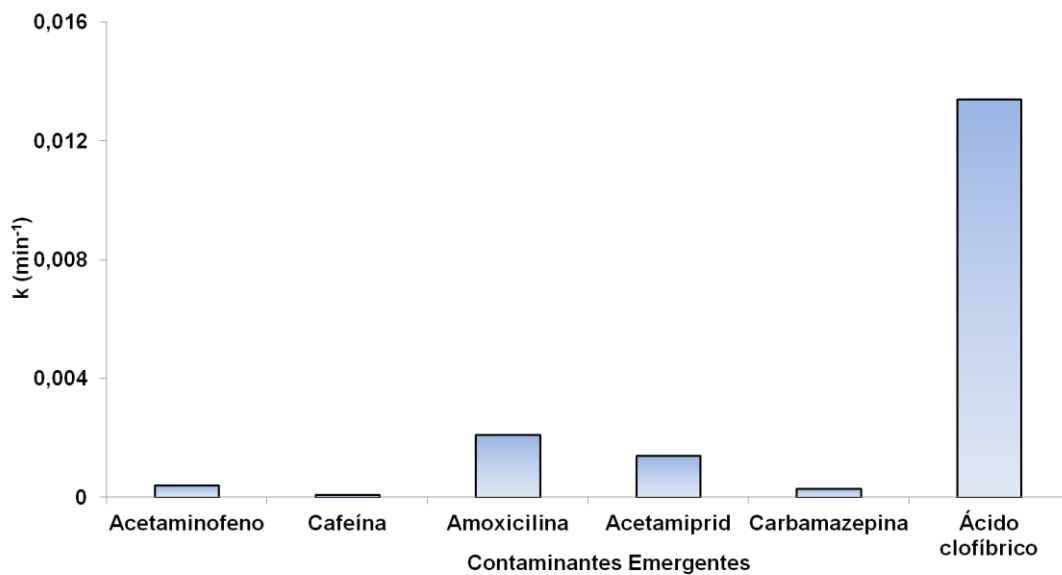


Figura 5.1.3.4: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis a pH neutro (agua destilada) en simulador solar de la mezcla 1 (5mg/L de cada CE)

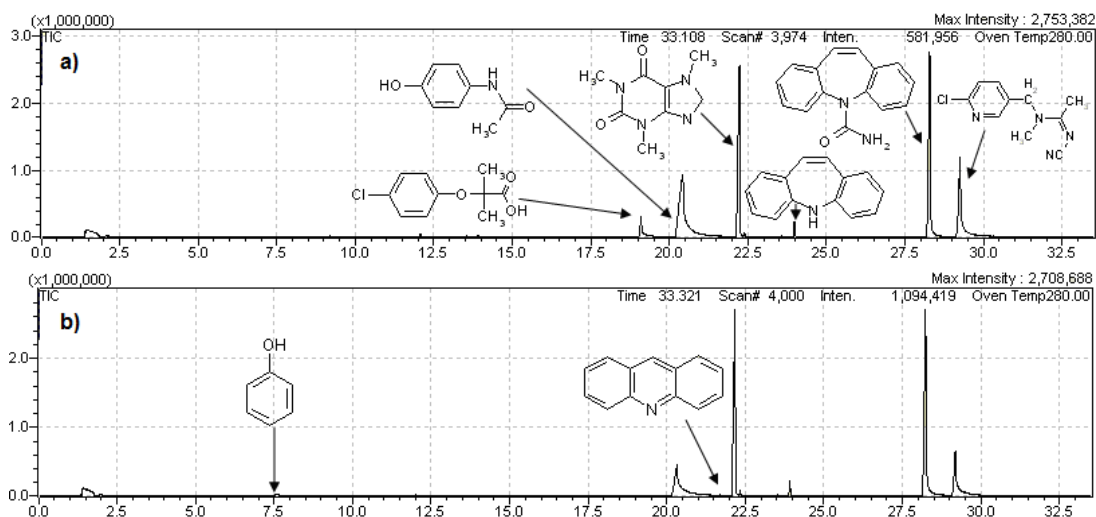


Figura 5.1.3.5: Intermedios de reacción presentes en fotólisis de la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE en agua destilada): a) Cromatograma inicial (t = 0 min), b) Cromatograma final (t = 480 min)

#### Fotólisis a pH neutro en presencia de sales de hierro (agua destilada)

A continuación se consideró interesante determinar el efecto de las sales de hierro en la disolución de contaminantes expuesta a fotólisis sin ninguna adición extra de oxidantes.

Al tratar la disolución de 5 mg/L de cada CE en agua destilada, se observó que el proceso de fotólisis a pH neutro con adición de sales ferrosas consigue eliminar completamente el ácido clofibrico, degradaciones superiores al 25% en amoxicilina y acetamiprid, mientras que el resto de contaminantes emergentes no presentan variaciones significativas durante el tratamiento (Figura 5.1.3.6). El orden de reactividad queda establecido de la siguiente forma: ácido clofibrico > amoxicilina > acetamiprid > acetaminofeno = carbamazepina = cafeína (Figura 5.1.3.7).



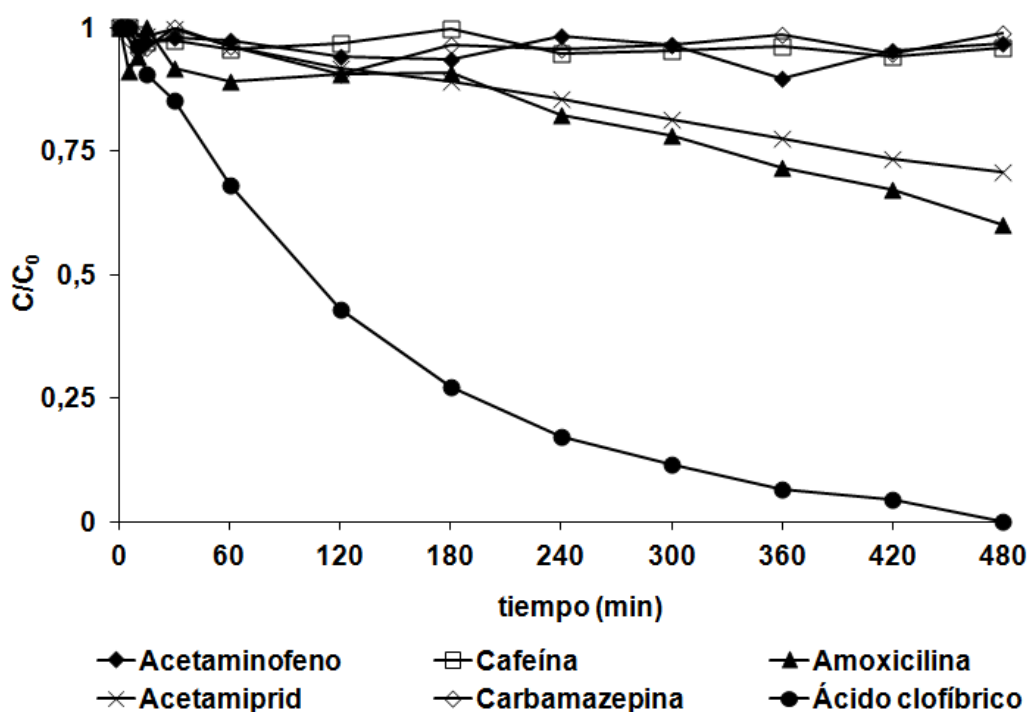


Figura 5.1.3.6: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (agua destilada) con hierro ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L

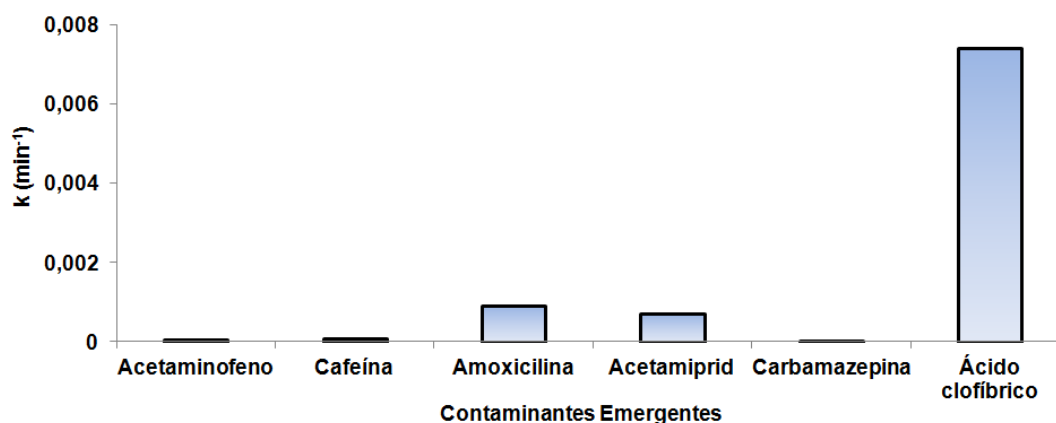


Figura 5.1.3.7: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis en simulador solar (agua destilada) en presencia de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L

Como vemos, los resultados prácticamente son coincidentes con los de fotólisis únicamente se aprecia una disminución en la velocidad de degradación de los compuestos que experimentan fotólisis por si solos, por lo que se descarta la posibilidad de que el hierro añadido de forma aislada ejerza ningún efecto positivo sobre la degradación de los contaminantes.

Fotólisis a pH neutro en presencia de sales de hierro y ácidos húmicos (agua destilada)

En la siguiente prueba se adicionaron ácidos húmicos junto con el sulfato ferroso para analizar si su posible efecto de estabilización del hierro en disolución se traducía en aumento de degradación de moléculas de contaminante. En estas condiciones se observa una reducción en un 94% la concentración inicial de ácido clofíbrico, amoxicilina (41%), acetamiprid (23%), acetaminofeno (19%), mientras que el resto no experimentan variaciones en el valor de la concentración relativa (Figura 5.1.3.8). El efecto conseguido parece reducirse a eliminar algo más de acetaminofeno que en los casos anteriores y a disminuir la velocidad de degradación en los compuestos fotosensibles.

La reactividad de los contaminantes emergentes en este tratamiento se representa en la Figura 5.1.3.9, donde el ácido clofíbrico presenta la mayor velocidad de reacción seguido de amoxicilina, acetamiprid, acetaminofeno, carbamazepina y cafeína.

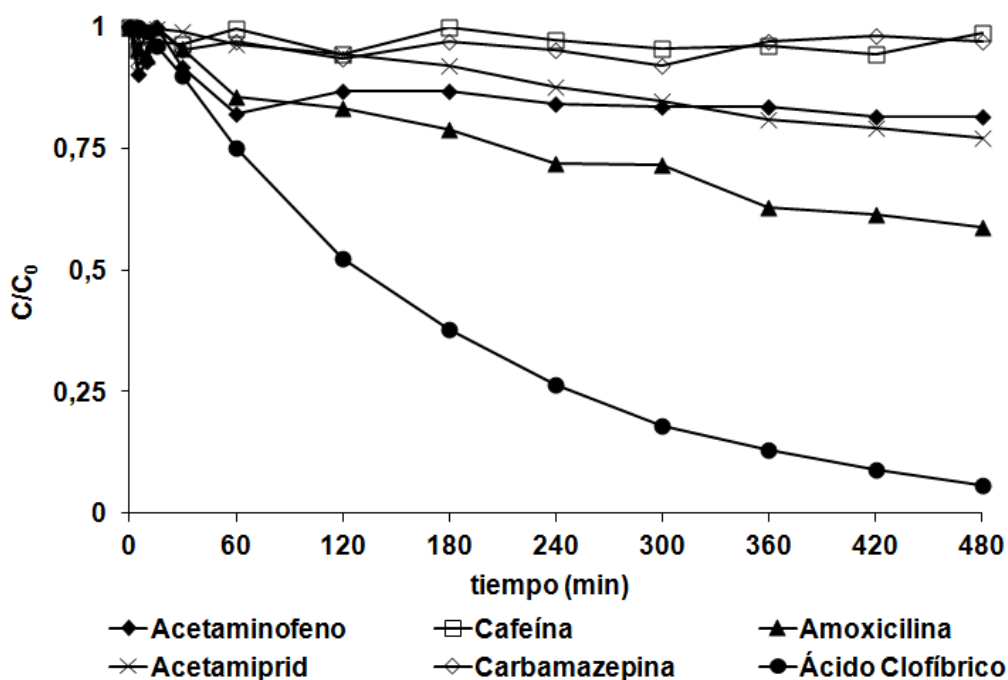


Figura 5.1.3.8: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (agua destilada) con hierro ( $Fe^{2+}$  5 mg/L) y ácidos húmicos (10 mg/L) Concentración inicial de cada CE = 5mg/L

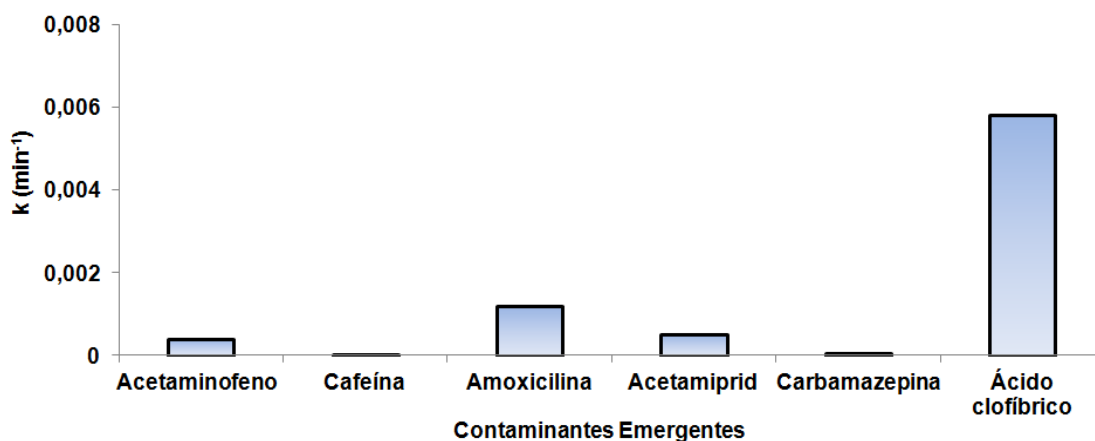


Figura 5.1.3.9: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis en simulador solar en presencia de hierro y ácidos húmicos ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L, HA 10 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L

#### Comparativa de los procesos de fotólisis aplicados (agua destilada)

Los estudios de fotólisis a pH neutro realizados en diferentes condiciones en simulador solar parecen estar influenciados por la ausencia/presencia de hierro y ácidos húmicos. La disminución de la velocidad de degradación es muy significativa en el caso del ácido clofibrico, ya que la presencia de hierro produce un descenso en el valor de k del 45%, mientras que si además se añaden ácidos húmicos la velocidad se reduce en 57% (Figura 5.1.3.10).

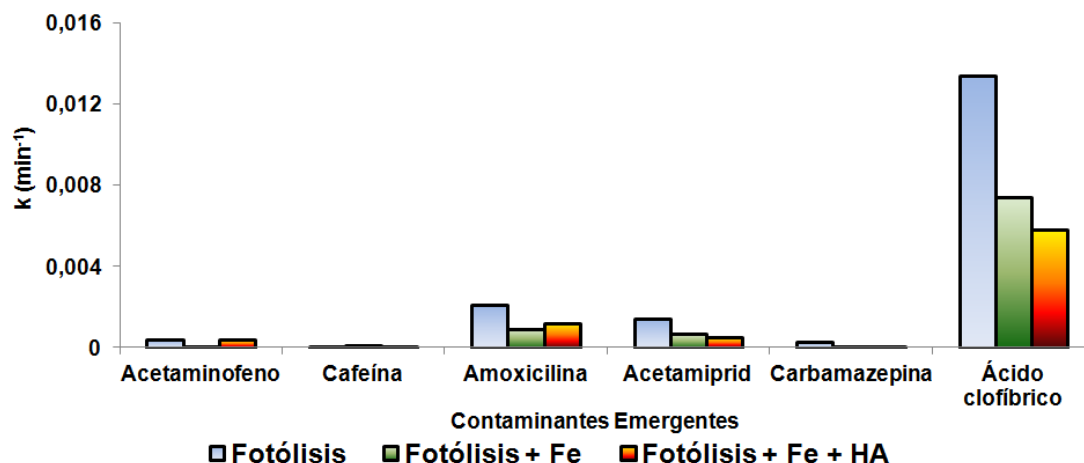


Figura 5.1.3.10: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Comparativa de los procesos de fotólisis aplicados (simulador solar) en ausencia/presencia de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L) y ácidos húmicos (HA 10 mg/L) disolución en agua destilada de los 6 CE (5mg/L de cada uno)

Por tanto podemos concluir que el único efecto que ejerce el hierro en disolución cuando ésta se expone a la luz es una disminución en la velocidad de la fotólisis de los compuestos fotosensibles, probablemente debido a un efecto de filtro del hierro en disolución.

#### *Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada)*

En el proceso foto-Fenton a pH neutro se trabaja en las condiciones más desfavorables, ya que las sales de hierro apenas son solubles en este medio, por lo que las cantidades de  $Fe^{2+}$  en disolución serán mínimas. Además, este ensayo servirá como estudio comparativo en el tratamiento con especies complejantes. Al trabajar con disoluciones de agua destilada, el medio no se encuentra tamponado por los carbonatos y bicarbonatos, por lo que se observó una variación de pH entre el inicio y final del tratamiento (pH de 7.1 a 6.8). La evaluación de la degradación de la mezcla mostró la eliminación en primer lugar de ácido clofíbrico ( $t=240$  min) y amoxicilina ( $t=450$  min). Por otra parte, acetaminofeno y carbamazepina presentan comportamientos similares llegando a valores de degradación superiores al 75%; mientras que cafeína y acetamiprid solamente llegan a degradaciones ligeramente superiores al 50% (Figura 5.1.3.11), y por lo tanto, según las constantes de degradación (5.1.3.12) la reactividad de la mezcla siguió el siguiente orden: ácido clofíbrico > amoxicilina > carbamazepina > acetaminofeno > cafeína > acetamiprid.

Evaluando el grado de mineralización (17%), se observaron ligeras variaciones tanto de la demanda química de oxígeno como de la disminución de carbono orgánico disuelto (Tabla 5.1.3.2), por lo que es evidente que se habrán generado compuestos intermedios cuya presencia quedará confirmada por el análisis de GC-MS. El EOC experimenta un pequeño incremento (de -1.42 a .058) lo que indica que la oxidación de los intermedios formados no debe ser muy significativa (Tabla 5.1.3.2).

Las muestras que fueron tomadas a diferentes tiempos se sometieron a un ensayo de toxicidad, observándose un incremento inicial de la inhibición que progresivamente va disminuyendo (Figura 5.1.3.11). Este aumento de la toxicidad puede ser debido a la formación de fenol en la primera hora de tratamiento, compuesto que ya no es detectado en la muestra final (Figura 5.1.3.13 c).

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	21.30	77	-1.42
480	17.66	65	-0.58

Tabla 5.1.3.2: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L)

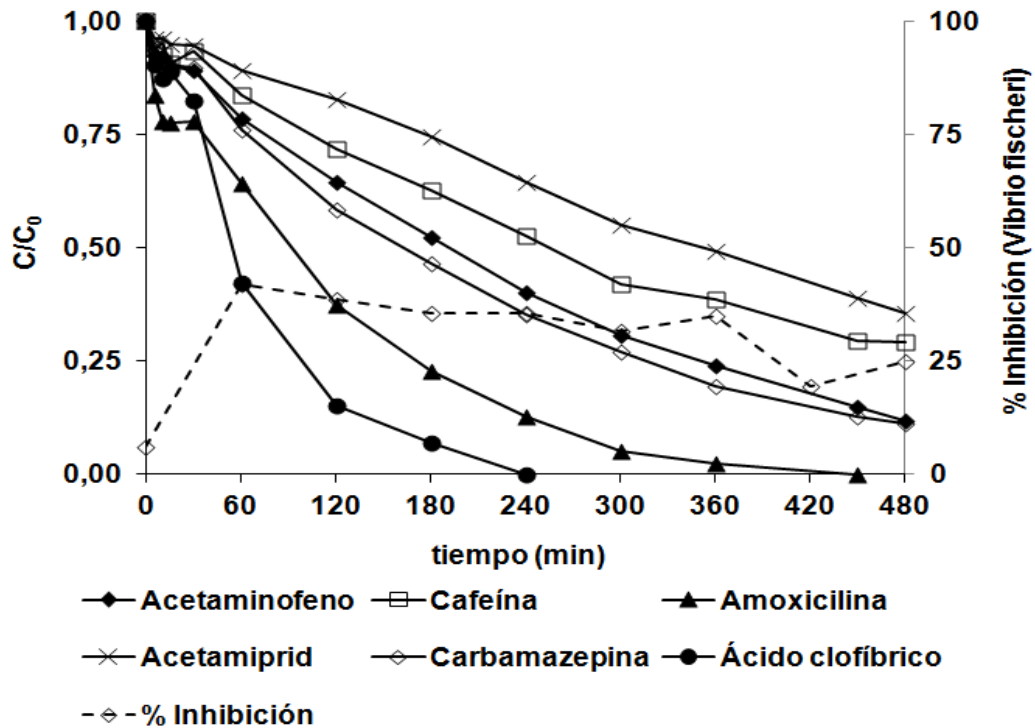


Figura 5.1.3.11: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición de luminiscencia de *Vibrio fischeri* (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada) ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L) (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)

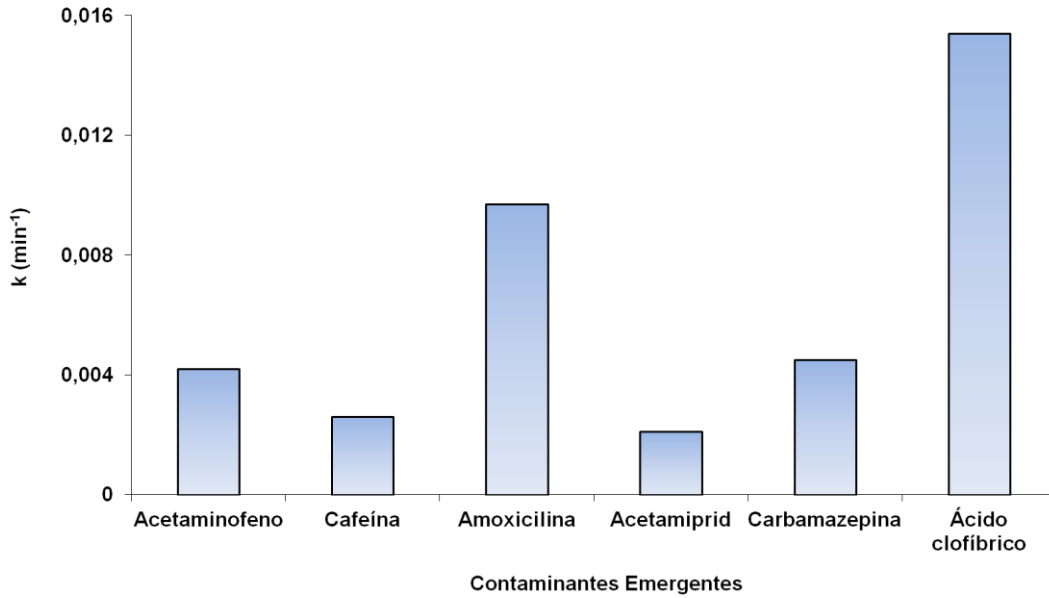


Figura 5.1.3.12: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro en simulador solar (agua destilada) ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L

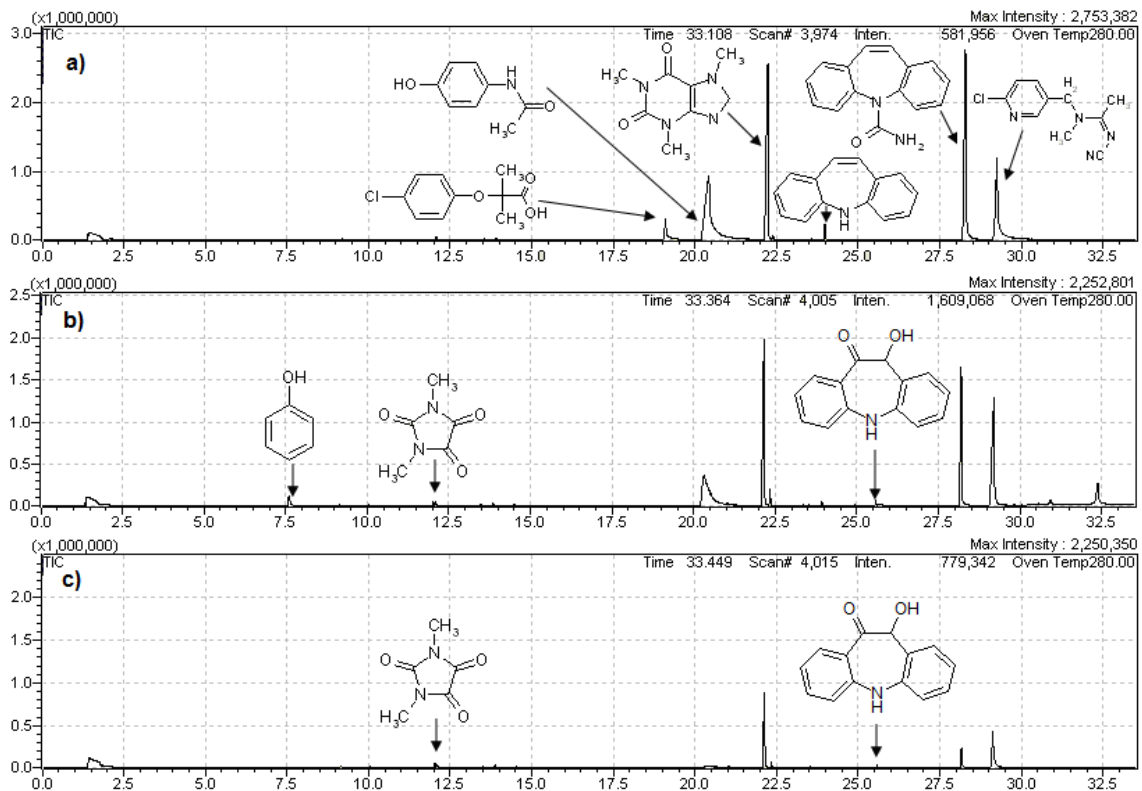


Figura 5.1.3.13: Intermedios de reacción presentes en foto-Fenton pH neutro (agua destilada) de la mezcla 1: a) Cromatograma inicial (t = 0 min), b) Cromatograma (t = 60 min), c) Cromatograma final (t=480min)

Foto-Fenton a pH ácido (agua destilada)

A efectos de comparación de reactividad se realizó un ensayo en las condiciones óptimas de foto-Fenton, esto es pH = 2.8.

En el proceso foto-Fenton intervienen sales de hierro y peróxido de hidrógeno, por lo que se generan especies altamente oxidantes entre los que destaca el radical hidroxilo. Además, cobra importancia la presencia de las especies ferrosas en disolución por lo que se trabaja a pH = 2.8 para asegurar la viabilidad del proceso.

Los resultados obtenidos en el estudio cinético de la disolución en agua destilada de los 6 CE (5mg/L de cada uno) mostraron una rápida degradación de los compuestos en disolución, ya que se consiguen eliminar los contaminantes emergentes a los 10 minutos de tratamiento, a excepción del acetamiprid que no es detectado a los 15 minutos (Figura 5.1.3.14); el orden de reactividad (amoxicilina > carbamazepina > cafeína > ácido clofíbrico > acetaminofeno > acetamiprid) viene dado por las constantes cinéticas de degradación (Figura 5.1.3.15).

Por otra parte, el ensayo de toxicidad llevado a cabo confirma la ausencia de intermedios tóxicos, debido a la elevada velocidad de reacción, y además, no se detectan valores de toxicidad superiores a la muestra inicial (Figura 5.1.3.14).

En este caso, se observó un acusado descenso de la demanda química de oxígeno, así como la disminución de carbono orgánico disuelto (78% mineralización), por lo que observando el valor de EOC, bastante elevado (2.61) se concluye que el tratamiento ha sido efectivo llegando a mineralizar gran cantidad de los contaminantes presentes en el agua (Tabla 5.1.3.3), lo que evita la generación de intermedios de reacción como se comprobó en el análisis de GC-MS realizado posteriormente.

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	24.76	80	-0.85
15	5.33	23	2.61

Tabla 5.1.3.3: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH ácido ((Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 137 mg/L))

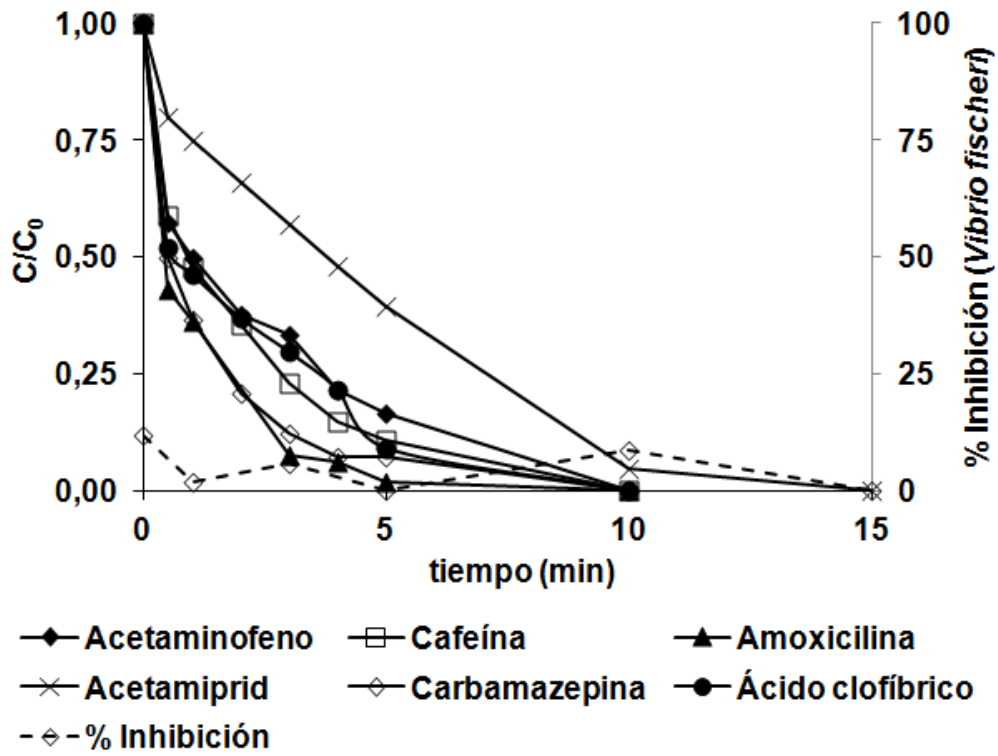


Figura 5.1.3.14: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH ácido en agua destilada ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L). (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)

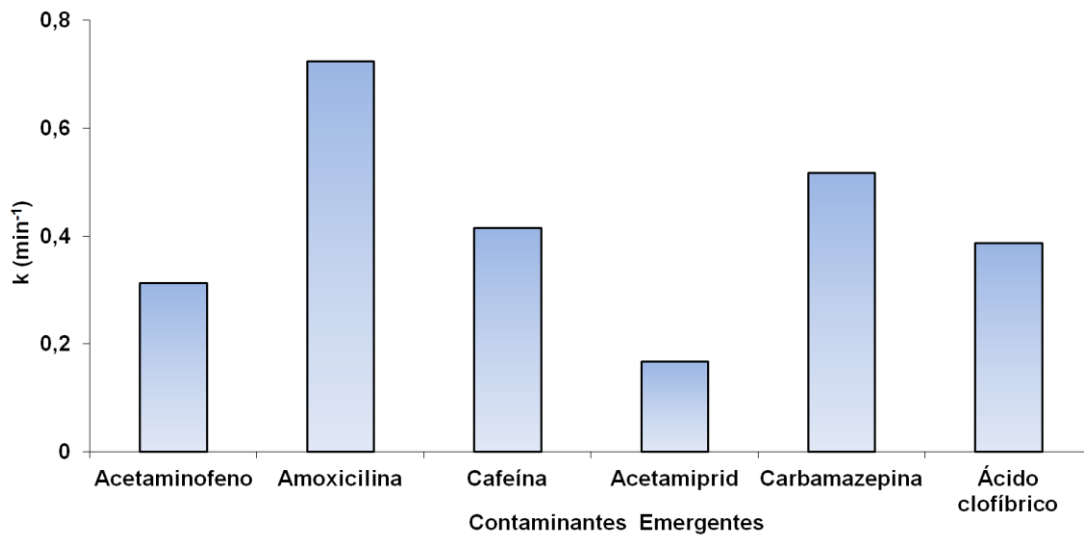


Figura 5.1.3.15: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH ácido (agua destilada) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L). (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)



Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua destilada)

Puesto que en el proceso foto-Fenton a pH neutro, el gran inconveniente es la precipitación de las sales de hierro, se decidió realizar un tratamiento en presencia de ácidos húmicos para comprobar la capacidad complejante sobre el hierro de estas sustancias naturales, y de esta forma, evaluar el efecto en el proceso de degradación. La adición de los ácidos húmicos produjo una variación de pH durante el proceso, ya que inicialmente se partía de pH = 7.0, y en la muestra final su valor fue de 5.1. Este fenómeno puede ser debido a la liberación de grupos carboxilo procedentes de la oxidación que se han ido acumulando en el medio (Amat A.M. y col. 2009). La adición de ácidos húmicos al proceso foto-Fenton en medio neutro se traduce en un aumento de la velocidad de degradación, puesto que acetaminofeno, amoxicilina y ácido clofibríco se degradan a los 180 minutos. Por otra parte, la cafeína y carbamazepina no fueron detectados a los 240 minutos, y por último, el acetamiprid resultó ser el compuesto más resistente al tratamiento ya que al final del proceso solamente se detectan trazas de este contaminante (Figura 5.1.3.16). El orden de reactividad marcado por las constantes de cinéticas de degradación (Figura 5.1.3.17) siguió la siguiente secuencia: ácido clofibríco > amoxicilina > acetaminofeno > carbamazepina > cafeína > acetamiprid.

A partir de los datos cinéticos, cabe esperar un gran descenso de DQO, como así lo confirmaron los análisis realizados, y además, se observaron descensos del 58% en el carbono orgánico disuelto (Tabla 5.1.3.4), por lo que aunque existe un elevado porcentaje de mineralización que ratifica el incremento de EOC (-1.22 a 2.02), se habrán generado también compuestos intermedios cuya presencia quedará confirmada por el análisis de GC-MS que se detalla en la Figura 5.1.3.18.

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	27.31	95	-1.22
480	11.58	36	2.02

Tabla 5.1.3.4.: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (agua destilada) en presencia de ácidos húmicos (Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 137 mg/L, HA 10 mg/L)

En este caso, el estudio de la toxicidad reveló un incremento inicial de la misma (inhibición 42% a 120 minutos) que posteriormente descendió a valores de inhibición por debajo de la inicial a los 300 min (Figura 5.1.3.16). Este punto de máxima toxicidad (120 minutos) se estudió por GC-MS para determinar posibles intermedios tóxicos, observándose un compuesto derivado de la carbamazepina con potencial tóxico para ser responsable (al menos en parte) de dicho incremento (Figura 5.1.3.18 b).

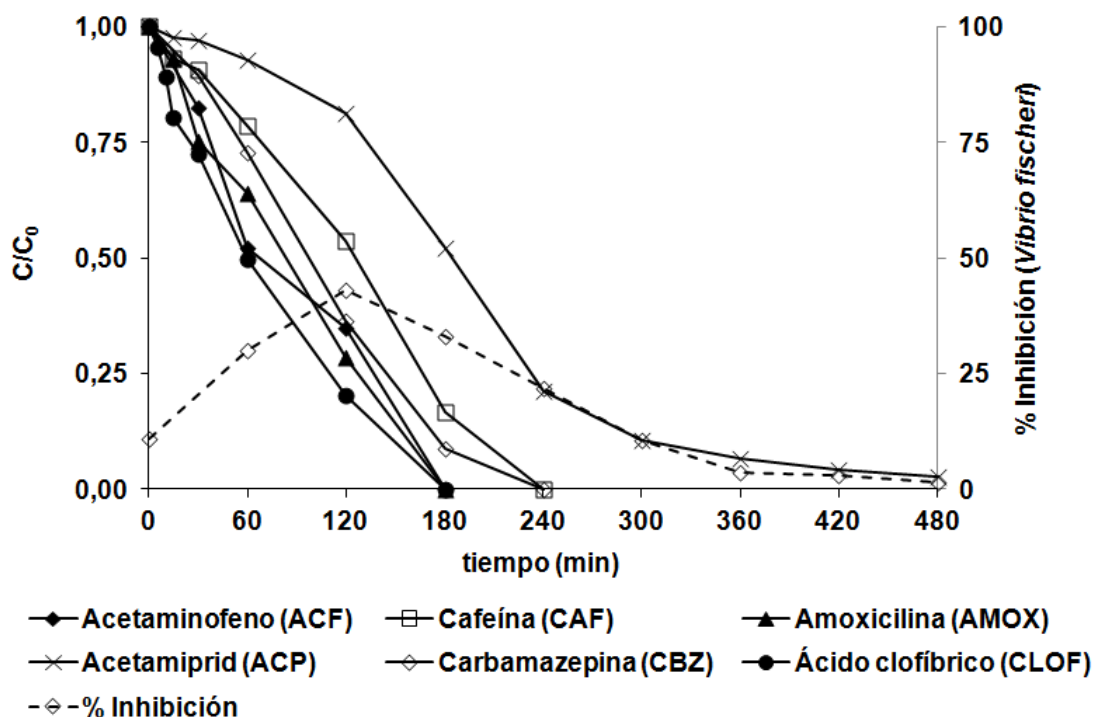


Figura 5.1.3.16: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada) con ácidos húmicos ( $Fe^{2+}$  5 mg/L,  $H_2O_2$  137 mg/L, HA 10mg/L) (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)

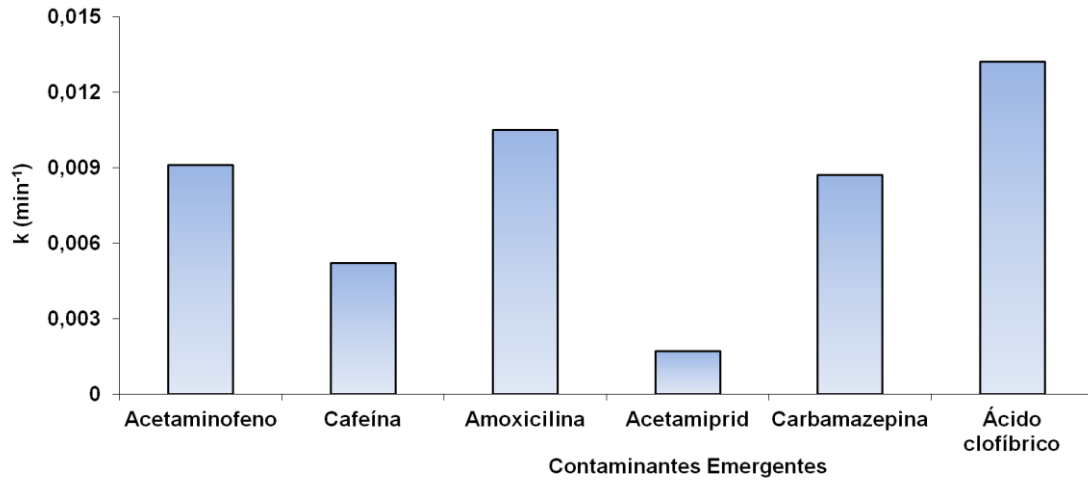


Figura 5.1.3.17: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada) con ácidos húmicos en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L, HA 10mg/L)

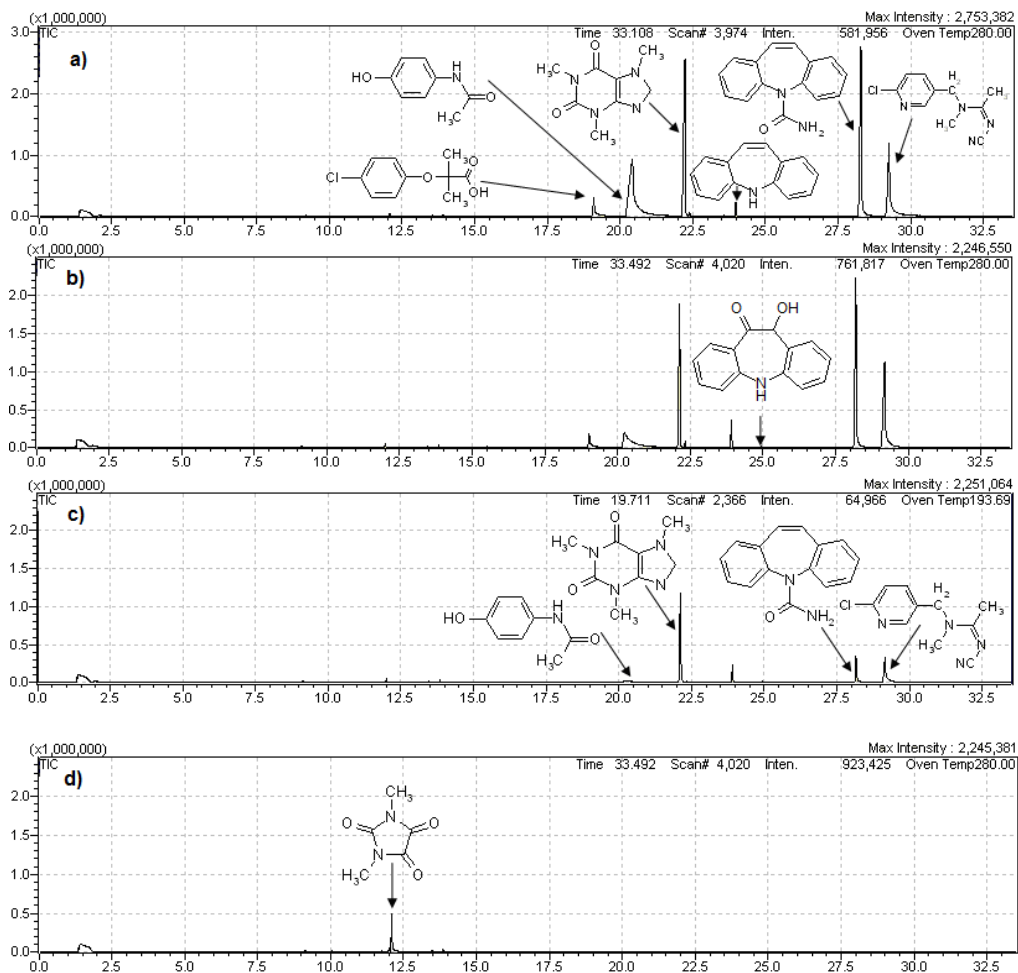


Figura 5.1.3.18: Análisis de identificación foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos en la mezcla 1: a) Cromatograma inicial (t=0 min), b) t=120 min, c) t=180 min, d) Cromatograma final (t=480 min). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L

Comparativa de tratamiento foto-Fenton a pH neutro (agua destilada)

La presencia de ácidos húmicos en los procesos foto-Fenton a pH neutro aplicados, incrementa la velocidad de reacción en el acetaminofeno, cafeína y carbamazepina, mientras que no afecta a la degradación de amoxicilina y acetamiprid. El ácido clofibrico se degrada a menor velocidad cuando se añaden ácidos húmicos, por lo que su degradación es atribuible únicamente a la fotólisis directa y el único papel de los ácidos húmicos en este caso es el de un posible efecto filtro sobre los fotones que llegan al CE (Figura 5.1.3.19).

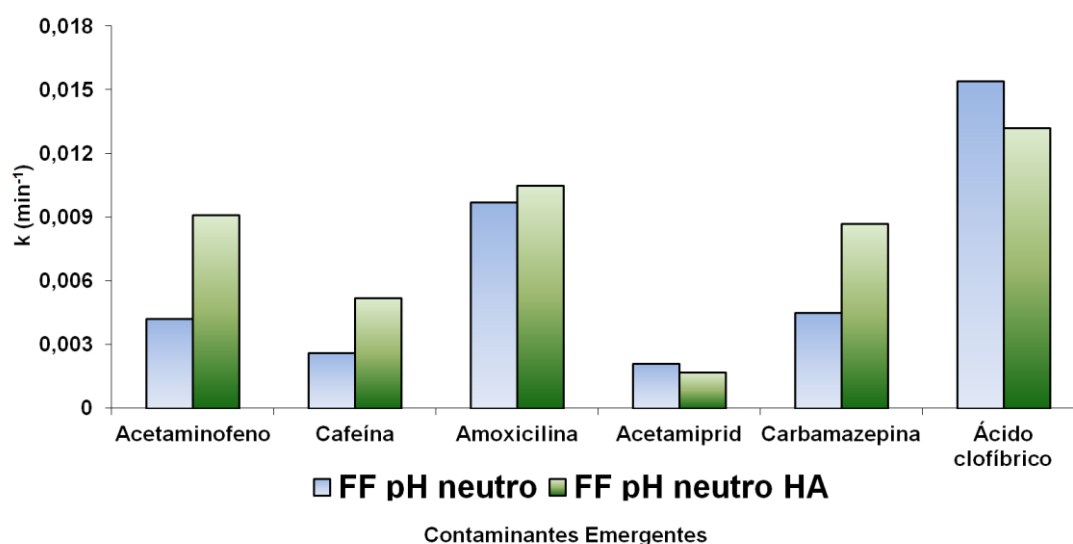


Figura 5.1.3.19: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Comparativa de los procesos foto-Fenton a pH neutro ( $Fe^{2+}$  5 mg/L,  $H_2O_2$  137 mg/L, HA 10mg/L) (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L en agua destilada)

**MATRIZ ACUOSA: AGUA POTABLE**

Se realizó el cambio de matriz acuosa para evaluar el efecto de las especies inorgánicas ( $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) en los procesos foto-Fenton a pH neutro en ausencia y presencia de ácidos húmicos.

- **Simulador solar**

### Degradación a 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)

#### Foto-Fenton a pH neutro (agua potable)

El ensayo foto-Fenton a pH neutro consigue eliminar el ácido clofibrico en 240 minutos, mientras que el resto de contaminantes llegan a porcentajes de degradación de 50% en 480 minutos (Figura 5.1.3.20).

El orden de reactividad establecido (ácido clofibrico > carbamazepina > acetaminofeno = cafeína = acetamidrid) queda reflejado en los valores de las constantes cinéticas de degradación (Figura 5.1.3.21). Las bajas velocidades de degradación obtenidas indican el efecto inhibitorio de la matriz acuosa empleada (agua potable). Estos resultados obtenidos pueden atribuirse a la presencia de sales inorgánicas ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) en el medio que actúan como captadores de especies reactivas, por lo que entran en competencia con los contaminantes emergentes presentes (Klamerth N. y col. 2009) y disminuye significativamente la degradación de los compuestos que se encuentran en disolución (Buxton G.V. y col. 1986).

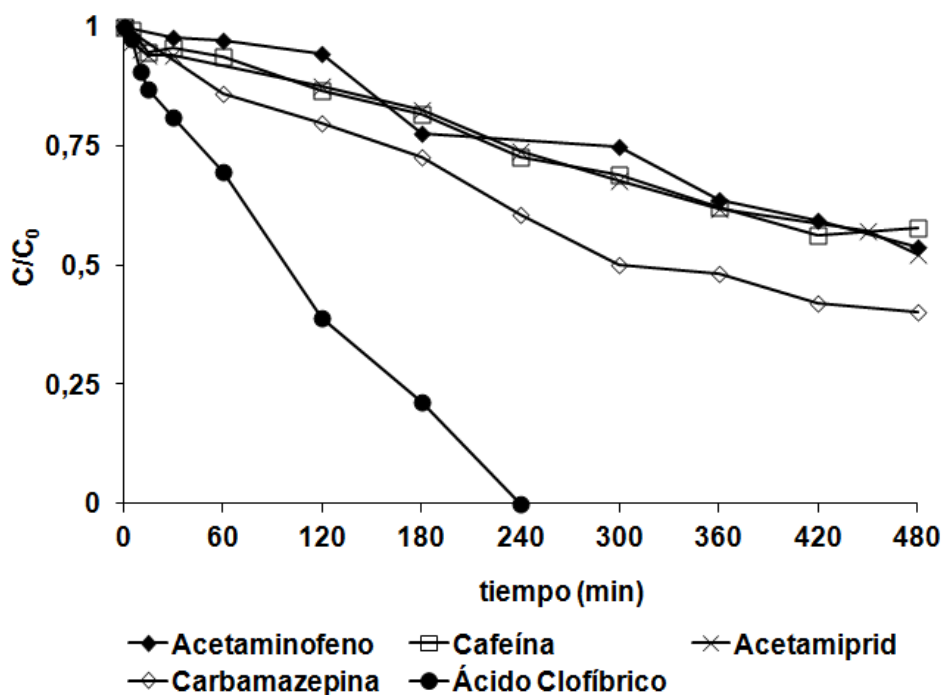


Figura 5.1.3.20: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua potable) ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

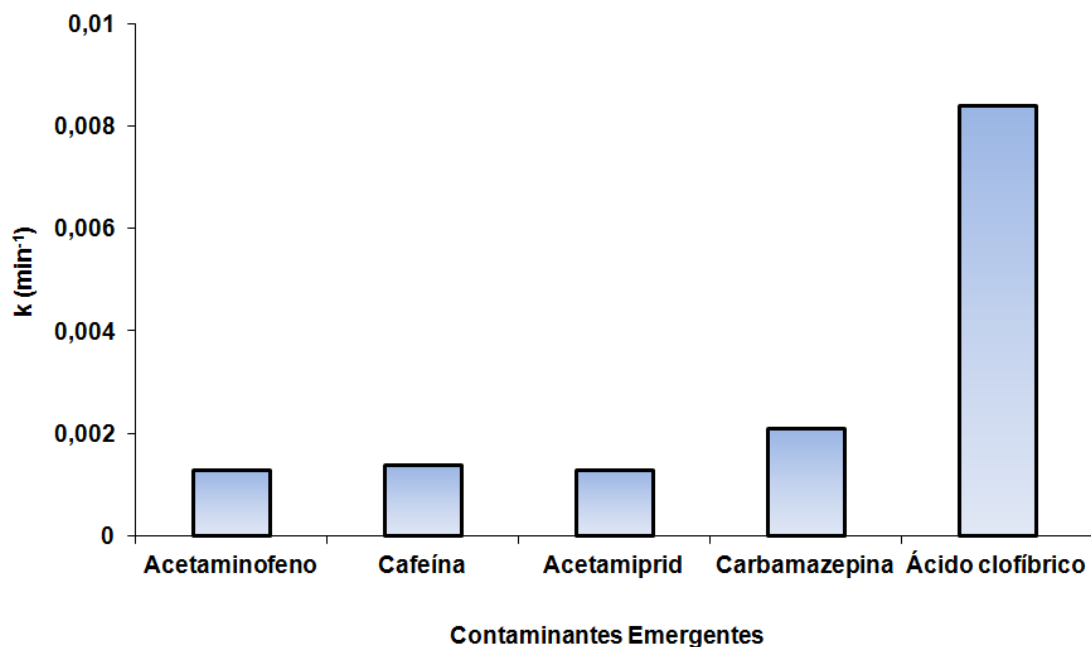


Figura 5.1.3.21: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua potable) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L). (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)

#### Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua potable)

El tratamiento foto-Fenton a pH neutro en presencia de ácidos húmicos presenta unas curvas de degradación muy similares al proceso anterior, a excepción del acetaminofeno y carbamazepina que alcanzan degradaciones superiores al 50% en 480 minutos (Figura 5.1.3.22). La reactividad de los contaminantes emergentes presentes en la mezcla queda establecida en la siguiente secuencia: ácido clofibrico > carbamazepina > acetaminofeno > cafeína = acetamiprid (Figura 5.1.3.23). Por lo tanto, la adición de ácidos húmicos en los tratamientos foto-Fenton con agua potable no mejora sustancialmente el proceso oxidativo de los contaminantes emergentes estudiados.

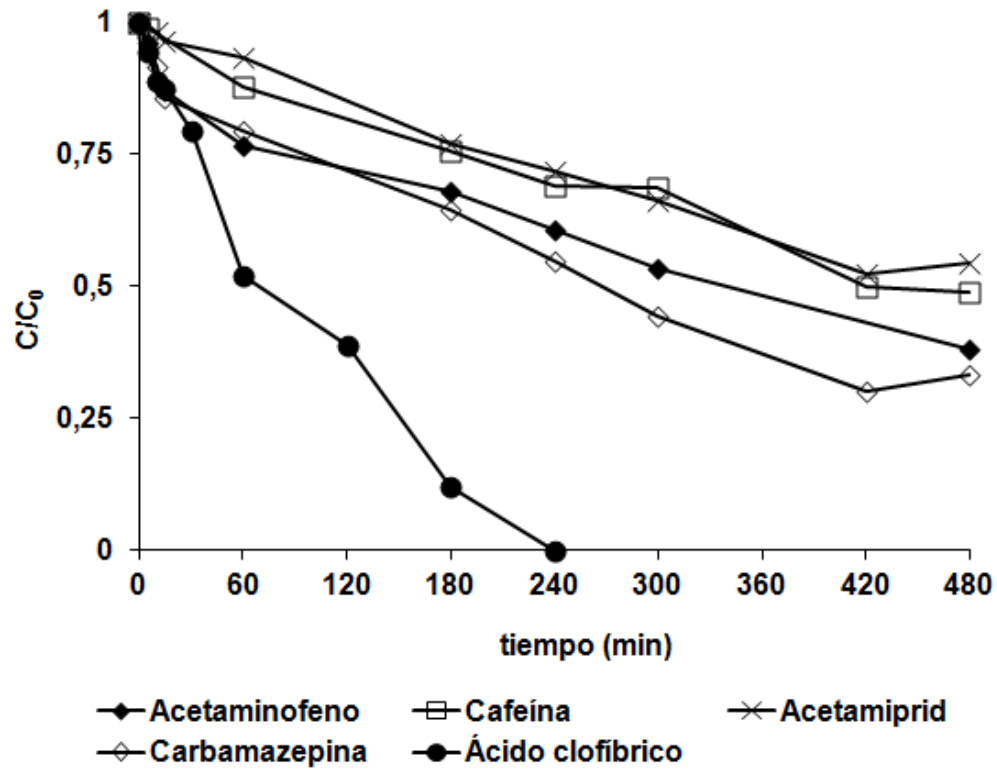


Figura 5.1.3.22: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua potable) ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

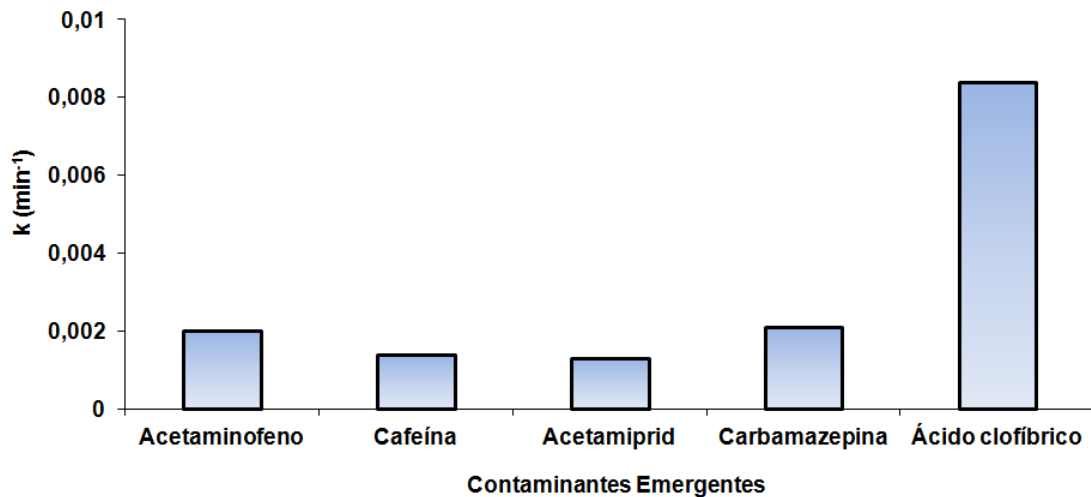


Figura 5.1.3.23: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua potable) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L, HA 10 mg/L). (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)

Comparativa de tratamiento foto-Fenton a pH neutro (agua potable)

Los estudios foto-Fenton a pH neutro realizados en agua potable fortificada se compararon en función de la ausencia/presencia de ácidos húmicos (Figura 5.1.3.24). El análisis de los datos cinéticos obtenidos y su comparativa mostraron constantes de degradación muy similares a excepción del acetaminofeno, ya que la presencia de ácidos húmicos incrementa el valor de la velocidad de degradación (0.0013 a 0.0020  $\text{min}^{-1}$ ).

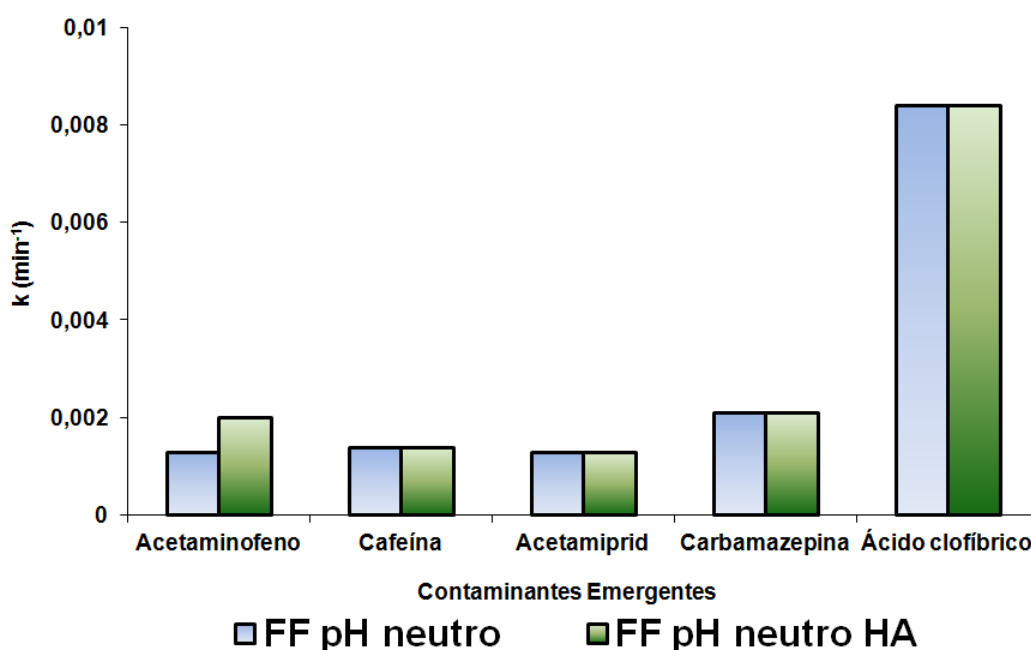


Figura 5.1.3.24: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Comparativa de los procesos foto-Fenton a pH neutro ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L, HA 10mg/L) (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L en agua potable)

La hidrólisis que presenta la amoxicilina en agua potable (Figura 5.1.3.2) explica la ausencia de su curva de degradación, ya que no fue detectada en distintos puntos de muestreo durante el análisis cromatográfico.



## **MATRIZ ACUOSA: AGUA DE SALIDA DE DECANTADOR SECUNDARIO**

Una vez completados los estudios en agua destilada y agua potable se procedió a investigar el papel del agua de EDAR para aproximarnos a condiciones reales de aplicación.

La presencia de los contaminantes emergentes en estas aguas supone un problema que hace imprescindible el estudio de los procesos de degradación en este medio trabajando con fortificaciones de los CE presentes habitualmente en el agua residual.

- **Simulador solar**

### **Degradación a 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)**

#### **Fotólisis a pH neutro (agua EDAR)**

El primer estudio que se realizó con este tipo de matriz fue el tratamiento directo con radiación solar (fotólisis a pH neutro), y de esta forma, evaluar el efecto de la luz sobre los contaminantes emergentes presentes en la muestra en condiciones de pH naturales de las aguas de salida.

Se preparó en agua de EDAR una disolución de los 6 CE: acetaminofeno, cafeína, amoxicilina, carbamazepina, acetamiprid y ácido clofíbrico añadiendo 5 mg/L de cada uno. El análisis cinético mostró una eliminación completa del ácido clofíbrico en 150 minutos, 75% y 25% de degradación en amoxicilina y acetamiprid respectivamente, mientras que el resto de contaminantes emergentes no presentaron ningún tipo de variación durante el proceso de oxidación (Figura 5.1.3.25), quedando reflejado en la velocidad de reacción de cada uno de los contaminantes emergentes (Figura 5.1.3.26). Respecto a la toxicidad, medida por inhibición de luminiscencia de *Vibrio fischeri*, los porcentajes de inhibición aumentan ligeramente con el tiempo de tratamiento aunque no superaron el 25% en ningún caso (Figura 5.1.3.25).

El estudio del carbono orgánico disuelto (COD) y la demanda química de oxígeno (DQO) reveló variaciones mínimas en estos parámetros (Tabla 5.1.3.5) por lo que la mezcla de contaminantes emergentes no ha experimentado una elevada oxidación, tal y como refleja la escasa variación de EOC (0.47 a 0.55).

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	34.83	82	0.47
480	32.24	80	0.55

Tabla 5.1.3.5: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), y Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento fotólisis a pH neutro (agua EDAR)

El análisis de composición de la muestra inicial y final realizado por GC-MS mostró la presencia de trazas de clorofenoles en el punto final del tratamiento (Figura 5.1.3.27), que podría ser la causa de la mayor toxicidad observada al final del mismo (Figura 5.1.3.25).

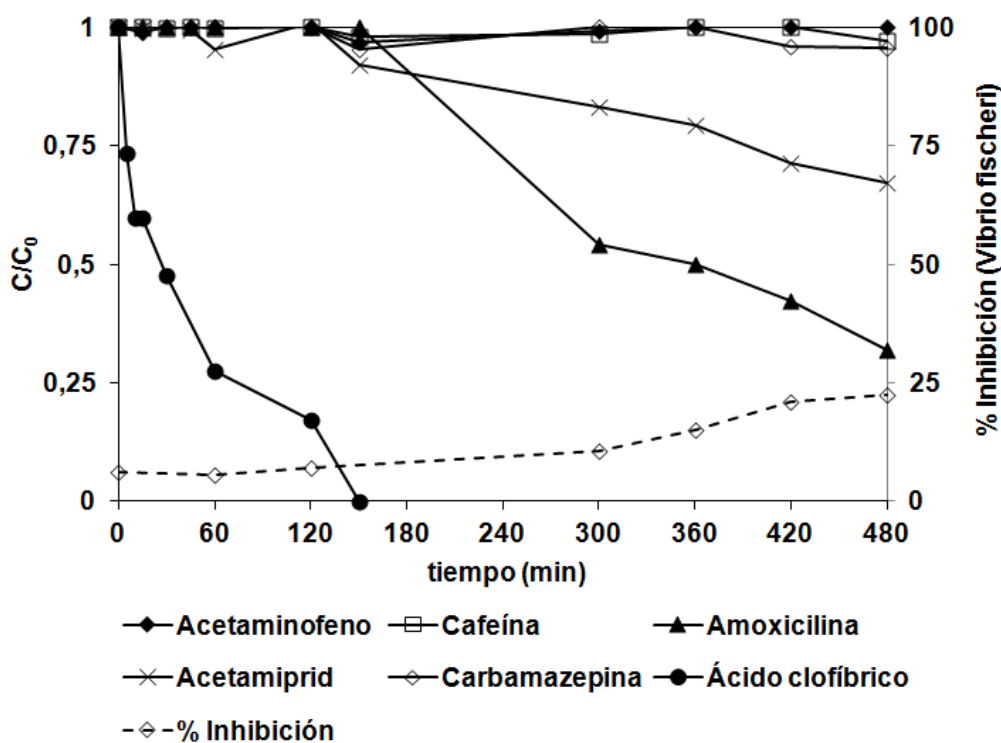


Figura 5.1.3.25: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (agua EDAR) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

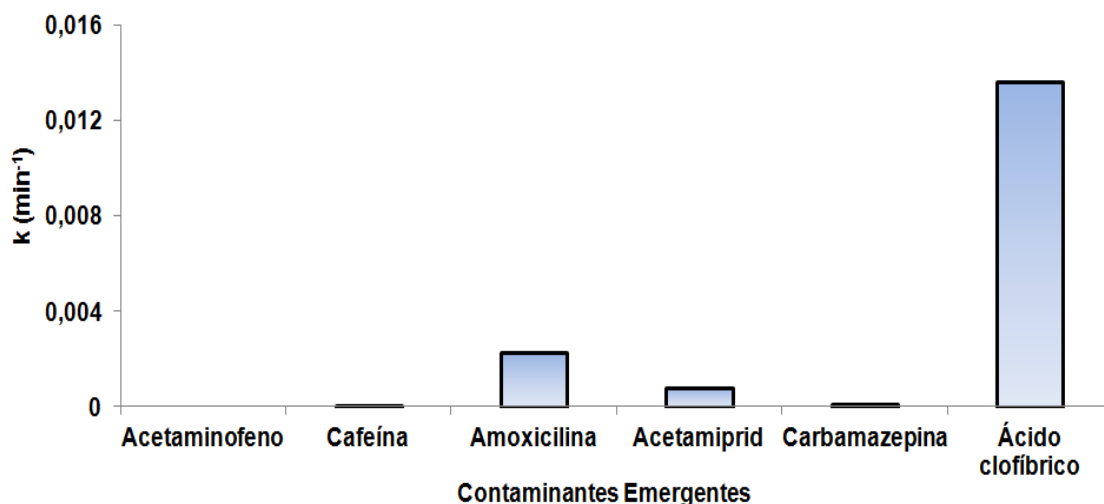


Figura 5.1.3.26: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis a pH neutro (agua EDAR) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

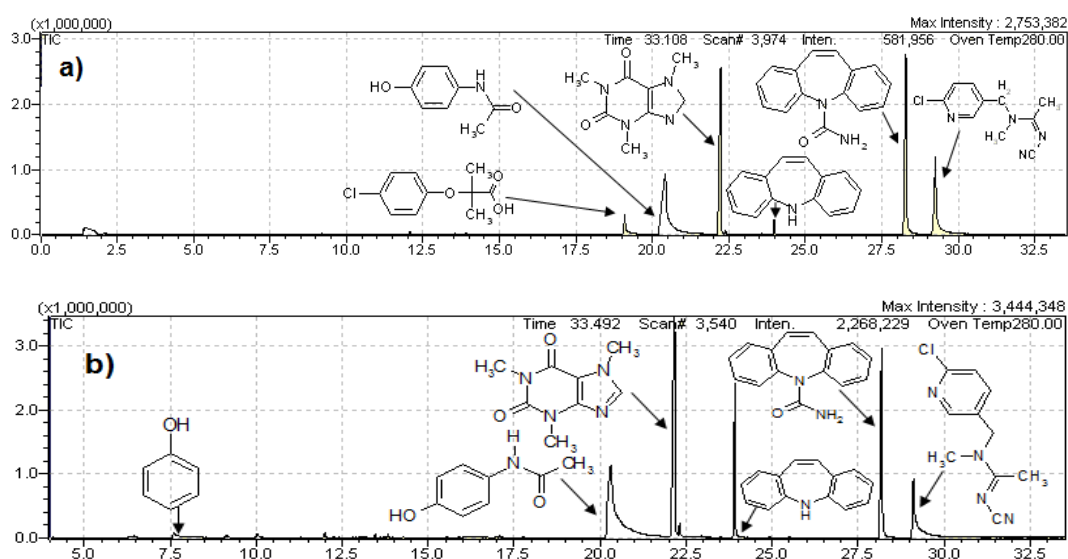


Figura 5.1.3.27: Análisis de identificación (GC-MS) de intermedios de reacción en fotólisis a pH neutro (agua EDAR) en la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0 min), b) Cromatograma final (t=480 min)

### Foto-Fenton a pH ácido (agua EDAR)

Las condiciones óptimas (medio ácido) de los tratamientos foto-Fenton fueron aplicadas en este tipo de matriz acuosa, donde al disminuir el pH de la disolución se elimina la interferencia de los carbonatos, y además, en estas condiciones las sales férricas son solubles en el medio.

Los parámetros que cuantifican el proceso de oxidación experimentado por la muestra en 30 minutos de tratamiento se muestran en la Tabla 5.1.3.6, donde se observa un descenso de los valores de COD (mineralización del 42%) y DQO debido al tratamiento aplicado en estas condiciones; la oxidación del carbono presente se comprueba en el incremento del parámetro EOC entre la muestra inicial y final.

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	34.83	82	0.47
30	20.09	25	2.92

Tabla 5.1.3.6: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH ácido (agua EDAR, Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

El seguimiento de la concentración de los contaminantes presentes mostró una rápida degradación de amoxicilina (15 min), mientras que el resto, a excepción del acetamiprid (75% en 30 min) no se detectan al final del proceso foto-Fenton (Figura 5.1.3.28). Suponiendo una cinética de degradación de pseudo primer orden (Figura 5.1.3.29), quedó establecido el orden de reactividad de los contaminantes presentes en la mezcla. Por otra parte, la toxicidad de la mezcla no presentó variaciones significativas durante tratamiento (Figura 5.1.3.28), probablemente debido a la rápida degradación de los posibles intermedios tóxicos que se podrían generar, quedando en disolución moléculas más simples sin toxicidad residual (Figura 5.1.3.30).

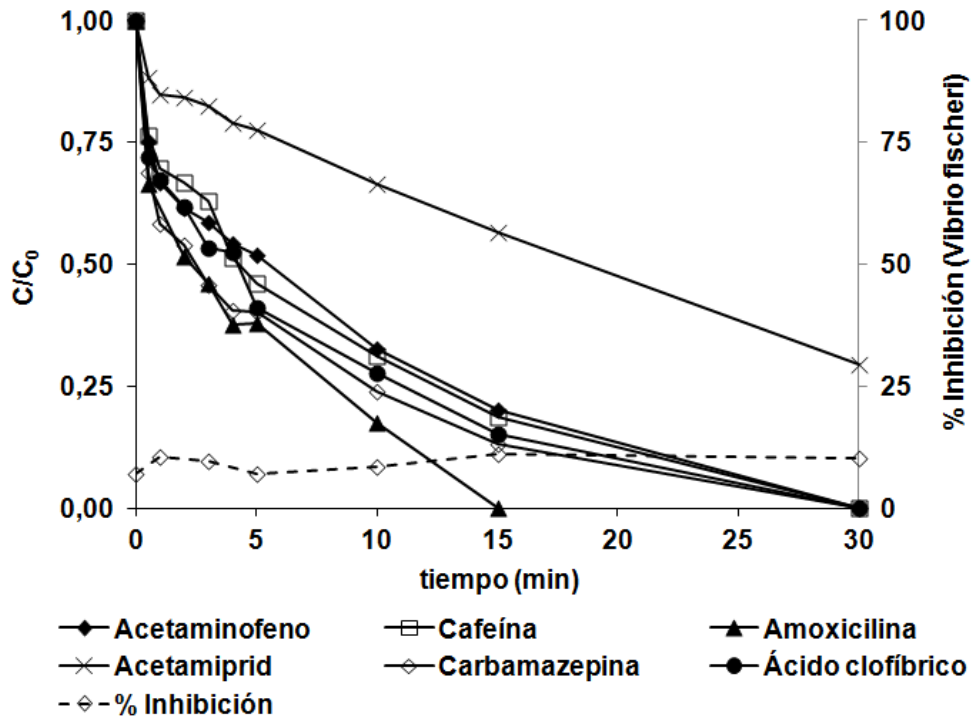


Figura 5.1.3.28: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. foto-Fenton a pH ácido (agua EDAR) ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

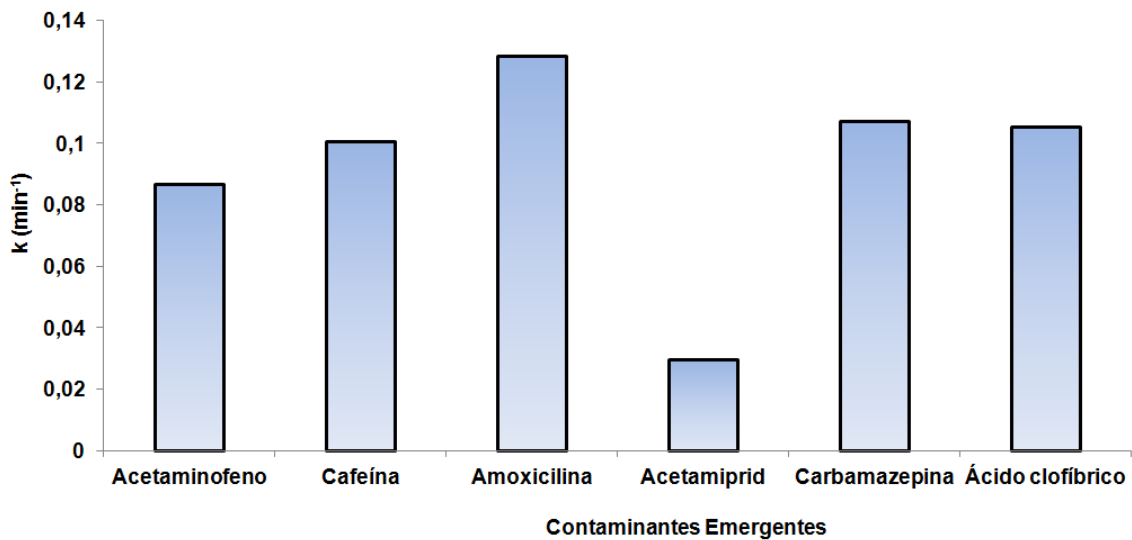


Figura 5.1.3.29: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH ácido (agua EDAR) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

El análisis de GC-MS realizado al final del tratamiento permitió detectar la presencia de dos intermedios de reacción (Figura 5.1.3.30) procedentes de los compuestos nitrogenados presentes en la mezcla.

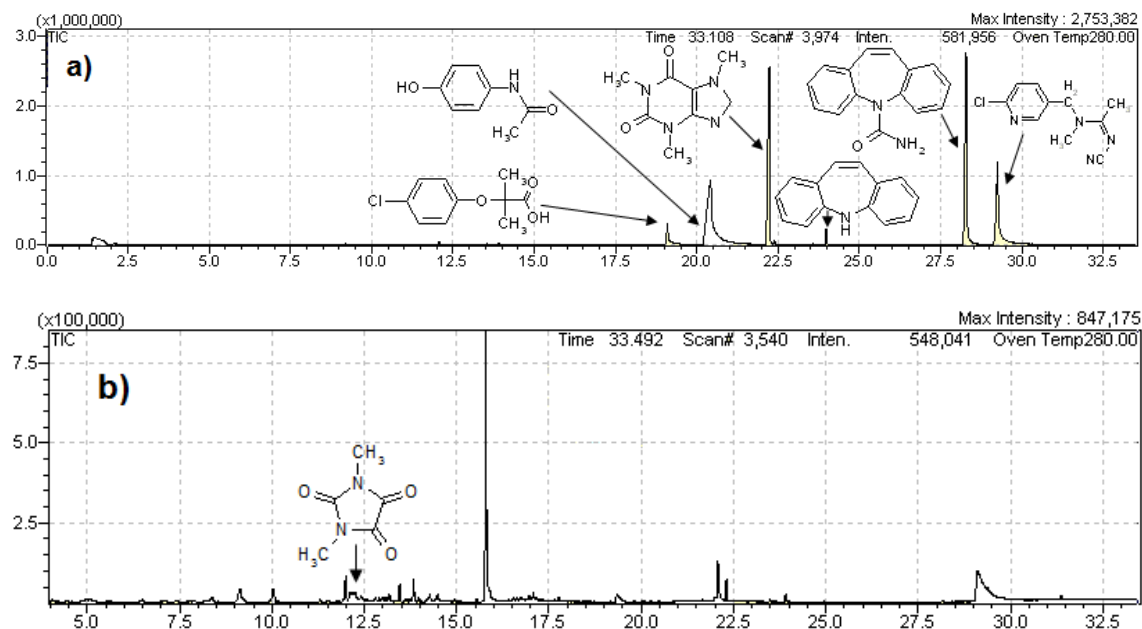


Figura 5.1.3.30: Intermedios de reacción foto-Fenton pH ácido (agua EDAR) en la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0 min), b) Cromatograma final (t=30 min)

### Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR)

Debido al interés en cuanto a la aplicación de los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) a las aguas naturales, se decidió aplicar tratamientos foto-Fenton en condiciones próximas a la neutralidad en agua de EDAR fortificada con contaminantes emergentes (5 mg/L de cada uno).

En el estudio del proceso foto-Fenton a pH neutro en este tipo de matriz acuosa (agua EDAR) se podrían dar diferentes resultados. En primer lugar, las especies inorgánicas presentes en el agua residual (carbonatos, bicarbonatos) podrían impedir el desarrollo del proceso de oxidación. En segundo lugar, el hierro y la materia orgánica presente en el agua de EDAR podrían formar complejos activos mejorando la velocidad de degradación de los contaminantes. Por último, cabe la posibilidad de que la materia orgánica presente compita con los contaminantes emergentes por las especies reactivas generadas disminuyendo la velocidad de reacción.

Los parámetros evaluados DQO y COD fueron estudiados; la demanda química de oxígeno disminuyó ligeramente (9.8%), mientras que el carbono orgánico disuelto presentó al final del tratamiento unos valores muy próximos a los iniciales (Tabla 5.1.3.7), y por lo tanto, cabe esperar la formación de intermedios de reacción debido a

la baja mineralización obtenida. La escasa variación de EOC confirma el bajo grado de oxidación del carbono obtenido durante el tratamiento foto-Fenton a pH neutro.

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	34.83	82	0.47
480	32.60	74	0.81

Tabla 5.1.3.7: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR, Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 137 mg/L)

La degradación de los contaminantes emergentes durante el proceso foto-Fenton a pH neutro consigue eliminar completamente amoxicilina y ácido clofibrico, mientras que el resto llegan a 50% de eliminación (Figura 5.1.3.31). El estudio cinético realizado permitió obtener las constantes cinéticas de degradación (Figura 5.1.3.32) por lo que queda establecido el orden de reactividad: amoxicilina > ácido clofibrico > carbamazepina > acetamiprid > cafeína > acetaminofeno. Por otra parte, la evaluación de la toxicidad revela fluctuaciones de la inhibición de 5 al 20%, observándose un aumento inicial hasta los 120 minutos, asociada a la formación de algunos intermedios como cloforfenoles. A partir de ese momento se produce una disminución progresiva hasta hacerse nula a los 360 minutos (Figura 5.1.3.31).

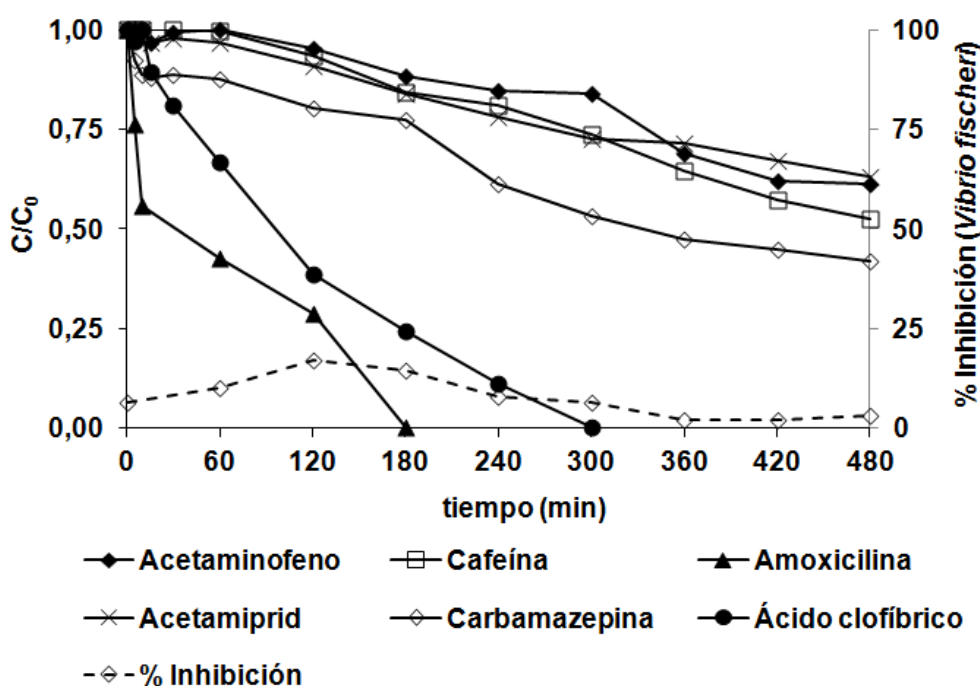


Figura 5.1.3.31: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR) (Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

Las curvas de degradación obtenidas muestran velocidades de eliminación ligeramente menores que en los ensayos realizados en agua destilada, por lo que predomina el efecto inhibitorio de las especies presentes. Sin embargo, la degradación es mayor que en el estudio de fotólisis, por lo que las especies generadas en el proceso foto-Fenton a pH neutro son las responsables de la degradación de los contaminantes emergentes.

El análisis de los intermedios de reacción se decidió realizarlo en el punto de desaparición del ácido clofibrico ( $t=300$  min) para observar sus posibles productos de degradación; y además, a este tiempo del tratamiento el resto de contaminantes emergentes no han sido degradados completamente, por lo que es interesante el estudio de los productos de oxidación en el proceso foto-Fenton a pH neutro.

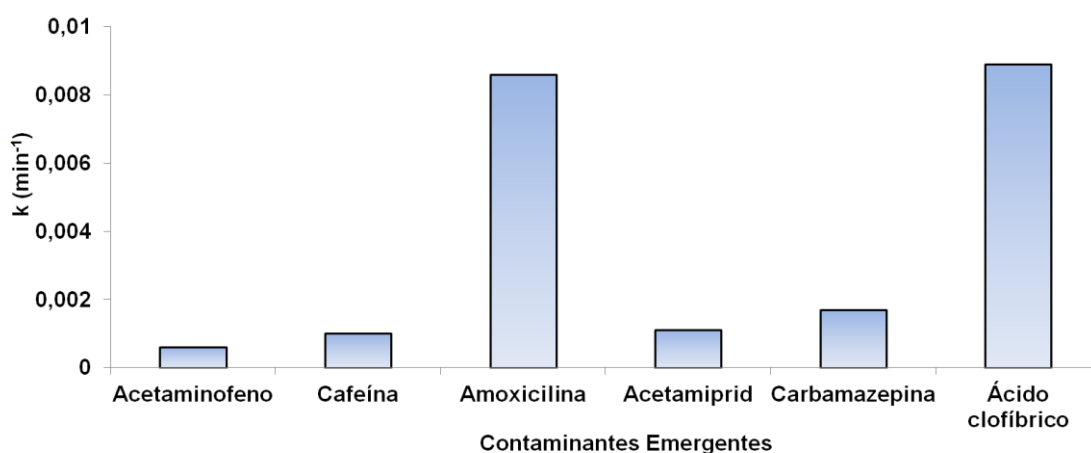


Figura 5.1.3.32: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L)

El análisis de la composición del efluente fue realizado en el punto de eliminación del ácido clofibrico (Figura 5.1.3.33 b) donde se observa la presencia de fenol, mientras que al final del tratamiento, no fueron detectados intermedios de reacción (Figura 5.1.3.33 c).



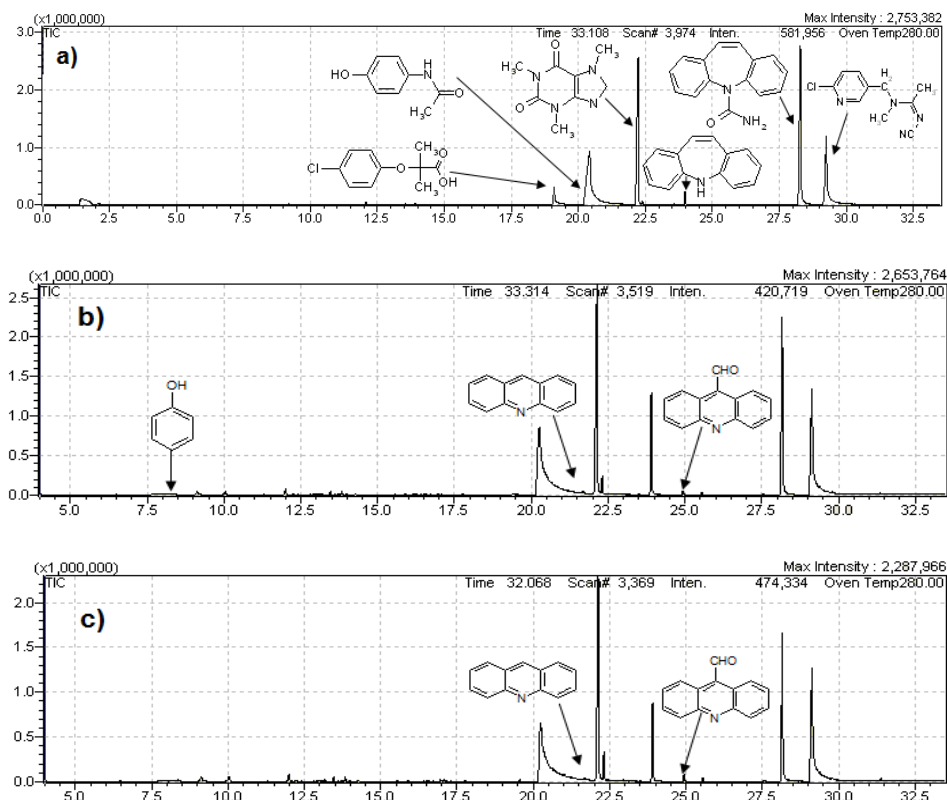


Figura 5.1.3.33: Intermedios de reacción foto-Fenton pH neutro (agua EDAR) en la mezcla 1: a) Cromatograma inicial (t=0min), b) Cromatograma (t=300min), c) Cromatograma final (t=480min)

#### Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR)

La adición de ácidos húmicos a la mezcla de contaminantes emergentes (5 mg/L de cada uno) no produce una mejora significativa, ya que desde el punto de vista de oxidación, el descenso de DQO es mínimo (11%), y se observa una baja mineralización del 7% (COD); no se produjo ninguna variación entre la muestra inicial y final por lo que el indicador EOC únicamente muestra un ligero aumento debido a la mínima oxidación del carbono presente (Tabla 5.1.3.8). Esta diferencia respecto al comportamiento observado en agua destilada puede deberse a la presencia de otra materia orgánica en la disolución que compite con los contaminantes por las especies reactivas generadas.

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	33.92	80	0.46
480	31.68	71	0.86

Tabla 5.1.3.8: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR, Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 137 mg/L, HA 10 mg/L)

De la misma forma que el tratamiento anterior, se produjo una rápida eliminación de amoxicilina y ácido clofibrico, mientras que la carbamazepina fue degradada en un 75%, y donde el resto de contaminantes redujeron su concentración inicial a la mitad (Figura 5.1.3.34); por lo tanto, la reactividad de los contaminantes siguió el correspondiente orden: amoxicilina > ácido clofibrico > carbamazepina > cafeína > acetaminofeno > acetamidrid (Figura 5.1.3.35). Por otra parte, la toxicidad osciló en valores de inhibición de entorno 2-20%, no apreciándose en ningún momento un aumento significativo de la misma. (Figura 5.1.3.34).

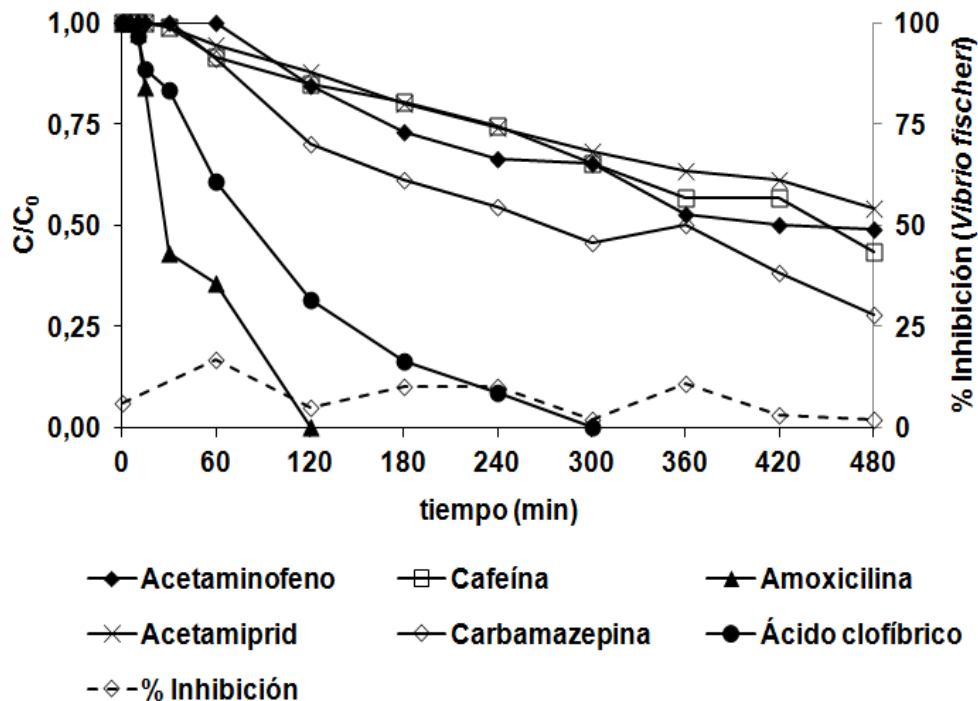


Figura 5.1.3.34: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR) (Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

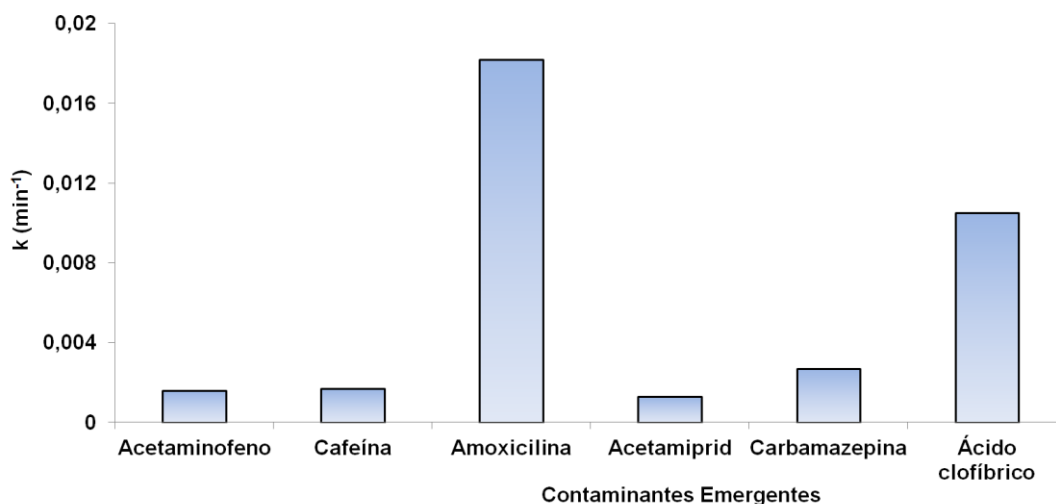


Figura 5.1.3.35: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

El estudio del efluente final reveló la presencia de productos de reacción, concretamente, compuestos generados debido a la oxidación de la carbamazepina detectándose trazas de acridina, así como la formación de aldehídos derivados de la acridina (Figura 5.1.3.36 b).

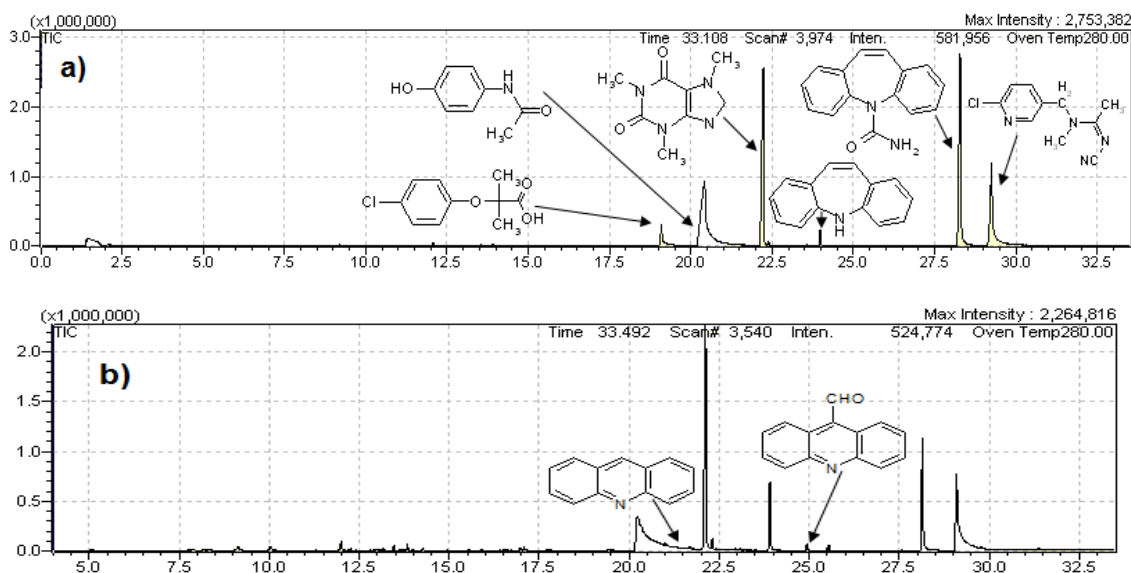


Figura 5.1.3.36: Intermedios de reacción foto-Fenton pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR) en la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0min), b) Cromatograma (t=480min)

Foto-Fenton a pH neutro (sin carbonatos, agua EDAR)

Los efluentes de salida de decantador secundario contienen especies propias de las aguas naturales (carbonatos y bicarbonatos) que podrían llegar a influir en el proceso de degradación de los contaminantes emergentes. Por ello, se realizaron pruebas de degradación eliminando estas especies por acidificación, filtración y posterior ajuste a condiciones próximas a la neutralidad.

El proceso de oxidación no modificó sustancialmente los parámetros COD (mineralización 4%) y DQO (descenso 10%) (Tabla 5.1.3.9), y además, mostró un comportamiento análogo al que se observó en presencia de carbonatos y bicarbonatos por lo que la variación de EOC es muy similar al caso anterior debido al bajo grado de oxidación experimentado por el carbono.

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	34.83	80	0.55
480	33.47	72	0.90

Tabla 5.1.3.9: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR sin carbonatos, Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 137 mg/L)

La mayor degradación de los compuestos presentes en la mezcla fue en amoxicilina y ácido clofíbrico; el resto, consigue degradar el 50% de su concentración a excepción de la carbamazepina (75% degradado). La variación de la toxicidad del efluente oscila en valores de inhibición de 1-18% durante el tratamiento foto-Fenton a pH neutro, por lo que no se consideran relevantes en ningún momento (Figura 5.1.3.37). Además, quedó establecido el orden de reacción a través de las constantes cinéticas de degradación: amoxicilina > ácido clofíbrico > carbamazepina > cafeína = acetaminofeno > acetamiprid (Figura 5.1.3.38).

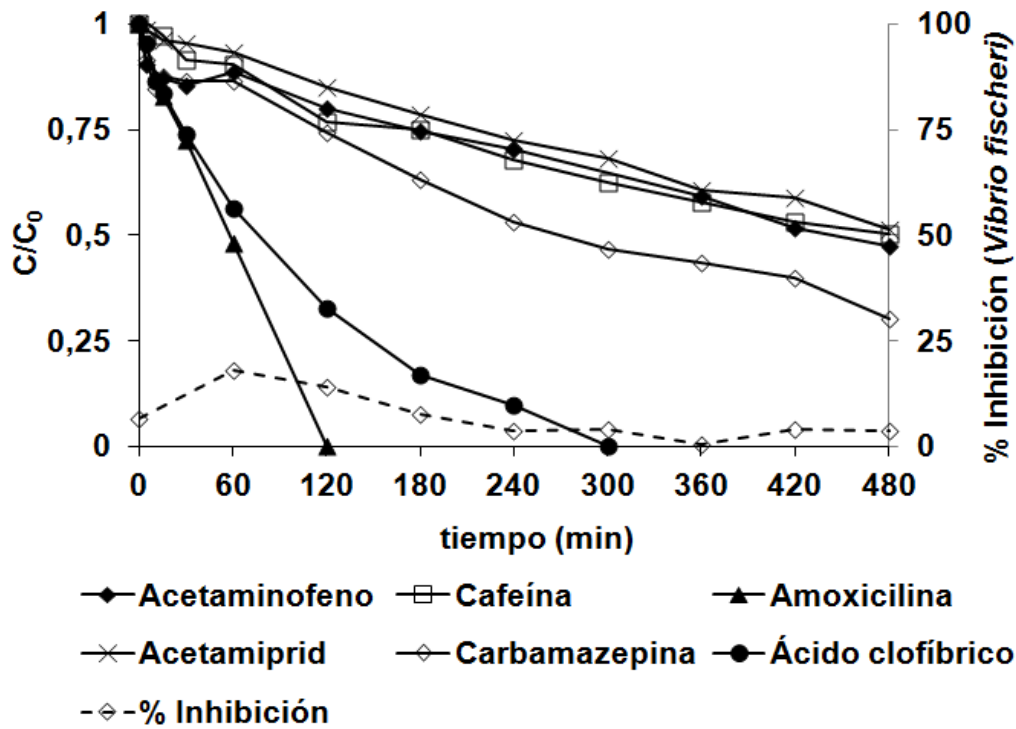


Figura 5.1.3.37: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

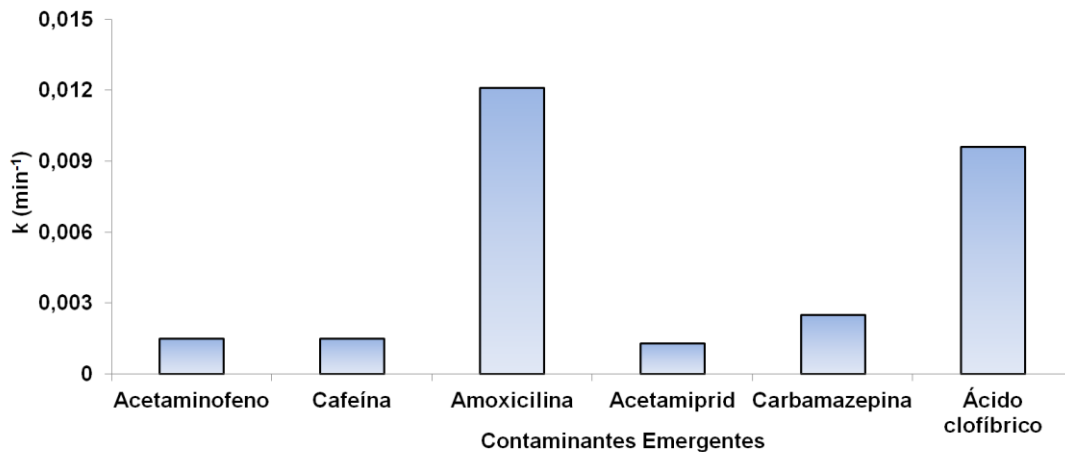


Figura 5.1.3.38: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

Los subproductos de las reacciones de degradación que se pudieron detectar al final del tratamiento, proceden de la oxidación de la carbamazepina, mientras que el resto de picos cromatográficos no se asociaron a ningún tipo de contaminante emergente presente en la mezcla (Figura 5.1.3.39 b).

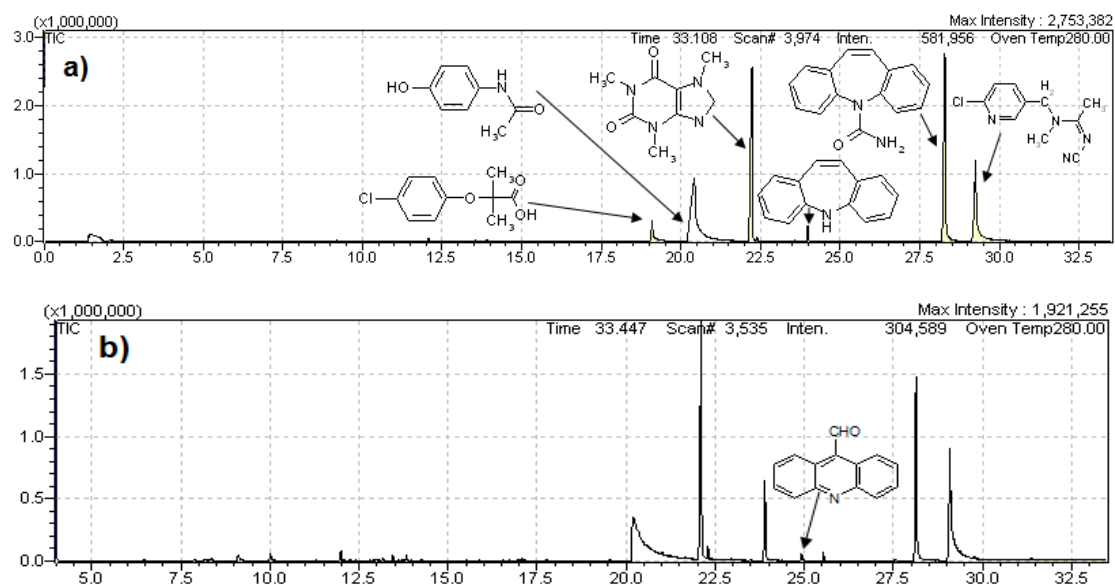


Figura 5.1.3.39: Intermedios de reacción foto-Fenton pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) de la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0min), b) Cromatograma (t=480min)

Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (sin carbonatos, agua EDAR)

La presencia de ácidos húmicos en los tratamientos foto-Fenton fue objeto de estudio en el agua de EDAR fortificada en ausencia de carbonatos. Sin embargo, la adición de estas sustancias naturales no presenta una mejora sustancial en el proceso de oxidación, puesto que se produce un mínimo descenso de DQO (6%), así como el bajo grado de mineralización (2.6%) observado en los valores de carbono orgánico disuelto donde el EOC muestra una leve oxidación del carbono presente en el efluente (Tabla 5.1.3.10).

tiempo (min)	COD (mg C/L)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	EOC
0	34.21	81	0.45
480	33.31	76	0.67

Tabla 5.1.3.10: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR sin carbonatos, Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

La concentración relativa de los contaminantes presentes en este proceso de oxidación se representa en la Figura 5.1.3.40. Las curvas de degradación representadas muestran la completa eliminación de amoxicilina y ácido clofibrico, carbamazepina (64% degradado) y el resto ven reducida su concentración a la mitad. El orden de reactividad establecido queda de la siguiente forma: amoxicilina > ácido clofibrico > carbamazepina > cafeína = acetaminofeno > acetamiprid (Figura 5.1.3.41). Las diversas muestras tomadas durante el tratamiento fueron analizadas por el test de bioluminiscencia (*Vibrio fischeri*) cuyos valores de inhibición obtenidos se encuentran en un rango de 1-14%. Únicamente se aprecia un pequeño repunte de la toxicidad poco significativo a los 120 minutos (Figura 5.1.3.40), probablemente asociado a los intermedios derivados de la carbamazepina que se detectan pos GC-MS (Figura 5.1.3.42).

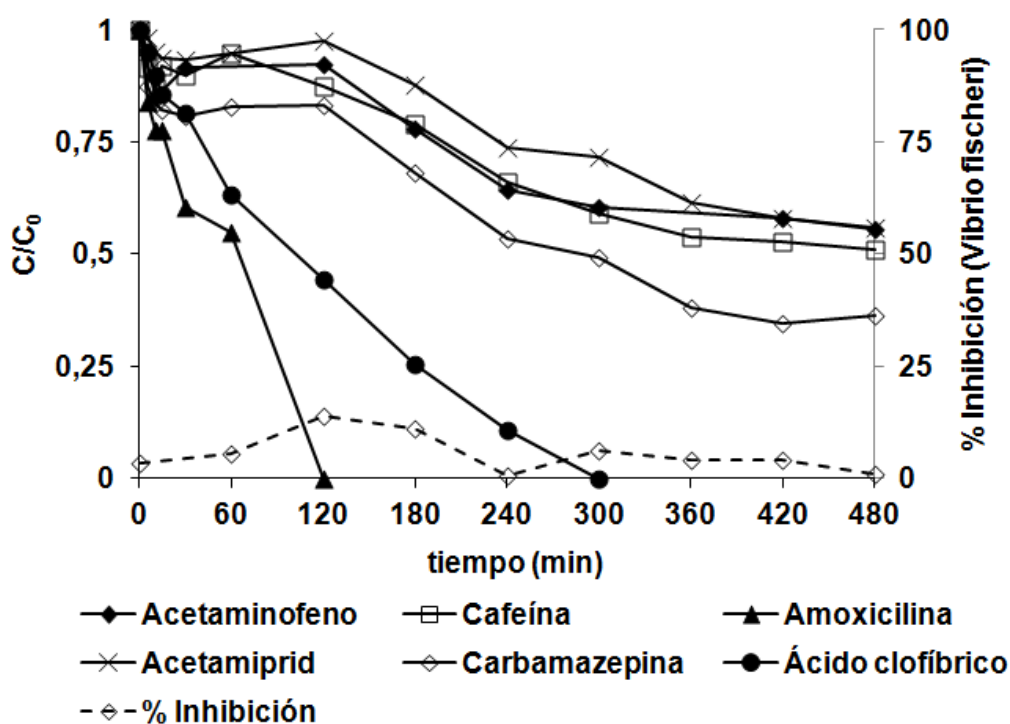


Figura 5.1.3.40: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR sin carbonatos) ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

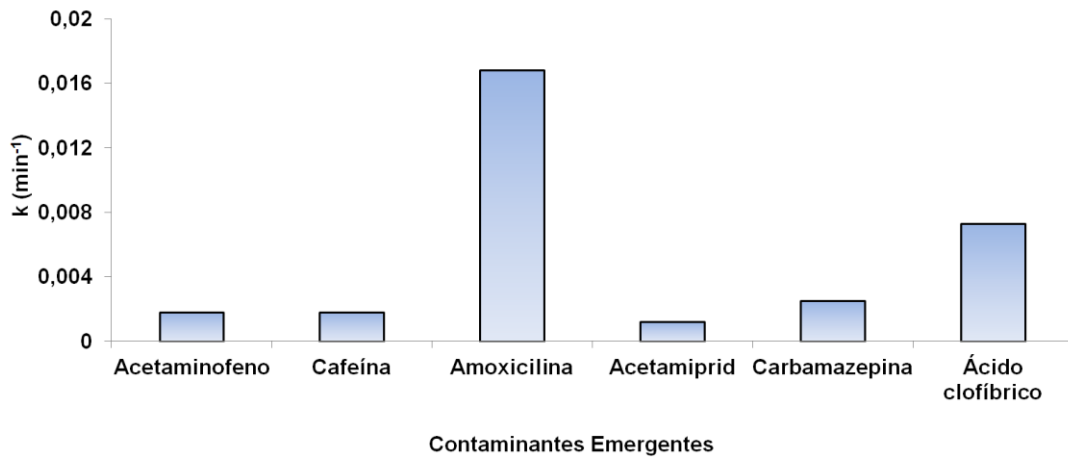


Figura 5.1.3.41: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)

La presencia de subproductos de reacción en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos fue confirmada a través del análisis por GC-MS. Los dos compuestos que fueron detectados en la mezcla proceden de la oxidación de la carbamazepina (Figura 5.1.3.42 b).

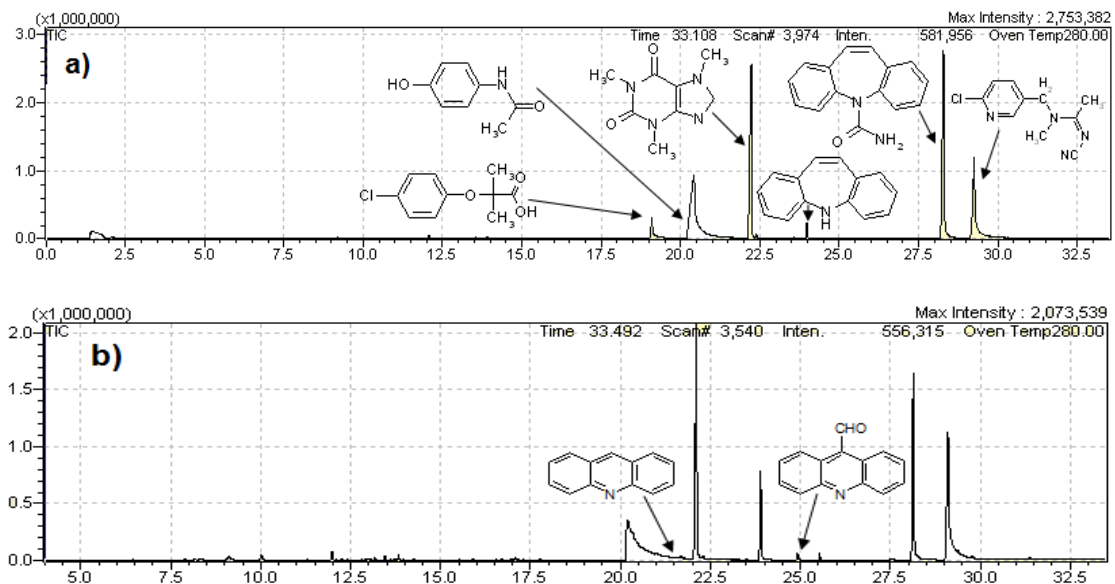


Figura 5.1.3.42: Intermedios de reacción foto-Fenton pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) en la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0min), b) Cromatograma (t=480min)



Comparativa de los tratamientos foto-Fenton a pH neutro en agua de EDAR

El ácido clofibrico y amoxicilina son los contaminantes emergentes que presentan una mayor velocidad de degradación en el proceso foto-Fenton a pH neutro. El ácido clofibrico muestra velocidades de eliminación muy similares en los procesos foto-Fenton a pH neutro, siendo éstas inferiores a la fotólisis posiblemente debido al efecto filtro del hierro y los ácidos húmicos. En el caso de la amoxicilina, la degradación se produce con una mayor rapidez en el proceso foto-Fenton a pH neutro en ausencia y presencia de carbonatos, sin embargo, esta degradación puede ser debida a fenómenos de hidrólisis. En el caso de acetaminofeno, cafeína, acetamiprid y carbamazepina se presentan constantes cinéticas muy similares en todos los tratamientos realizados con agua de salida de decantador secundario (Figura 5.1.3.43).

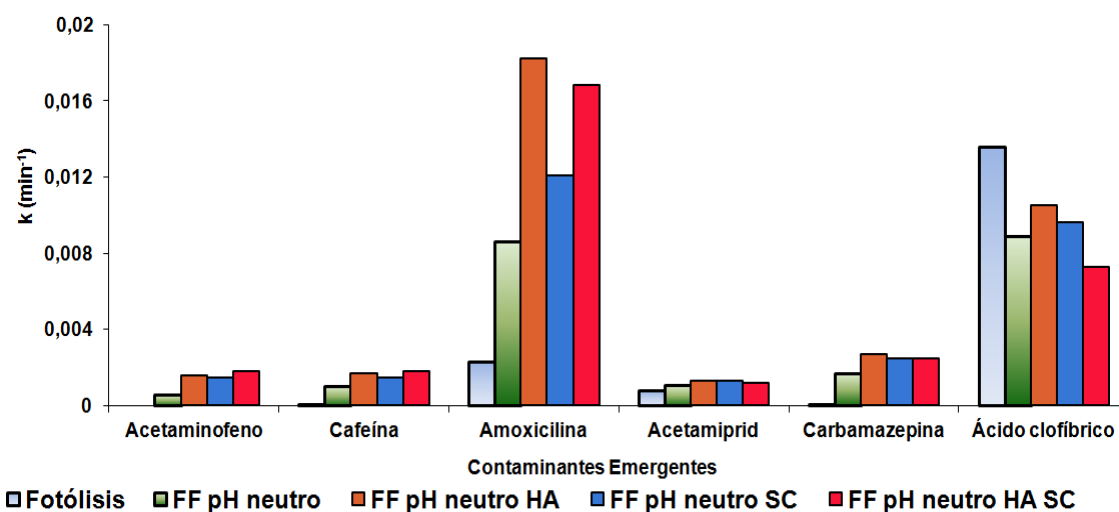


Figura 5.1.3.43: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Comparativa de los procesos foto-Fenton a pH neutro en agua de EDAR ( $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  137 mg/L, HA 10mg/L), SC (sin carbonatos)

En general se puede decir que los mejores resultados de foto-Fenton a pH neutro en estas condiciones, se obtienen al añadir ácidos húmicos en las concentraciones estudiadas y que la eliminación de los carbonatos presentes en las aguas no favorece el proceso de degradación de los CE salvo en el caso de la amoxicilina.

- **Planta piloto**

**Degradación a 5 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)**

Los experimentos realizados en el laboratorio (simulador solar) se pasaron a realizar a mayor escala (planta piloto) fortificando agua de salida de decantador secundario con 5 mg/L de cada uno de los 6 CE de la mezcla a estudio: amoxicilina, cafeína, carbamazepina, acetaminofeno, acetamiprid y ácido clofíbrico.

**Fotólisis a pH neutro**

El primer tratamiento realizado fue un proceso de fotólisis a pH neutro para evaluar el efecto de la radiación solar sobre los contaminantes presentes. La mayor velocidad de degradación observada corresponde a la amoxicilina, probablemente debido a fenómenos de hidrólisis (Figura 5.1.3.2) que experimenta este compuesto.

En cambio, el resto de contaminantes presentan una mayor resistencia a la radiación solar, ya que el ácido clofíbrico ve reducida su concentración un 25%, carbamazepina, acetaminofeno y cafeína en un 20%, mientras que el acetamiprid no se ve afectado por el proceso de fotólisis (Figura 5.1.3.44).

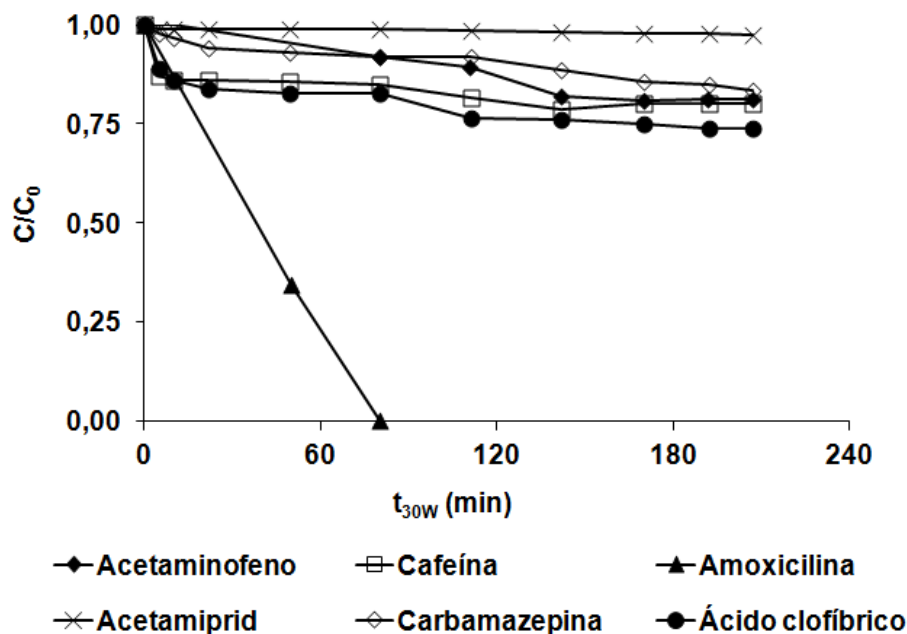


Figura 5.1.3.44: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de t<sub>30W</sub>. Fotólisis a pH neutro en agua de EDAR (5 mg/L de cada CE)

Foto-Fenton a pH neutro

La contribución de las sales ferrosas y peróxido de hidrógeno en el proceso foto-Fenton a pH neutro para generar especies reactivas quedó reflejado en el incremento de la velocidad de degradación en la amoxicilina, así como en el acetaminofeno que presenta un 37% de degradación, carbamazepina (11%), cafeína y acetamiprid (6%), mientras que el ácido clofíbrico mantuvo constante su concentración durante el tratamiento (Figura 5.1.3.45).

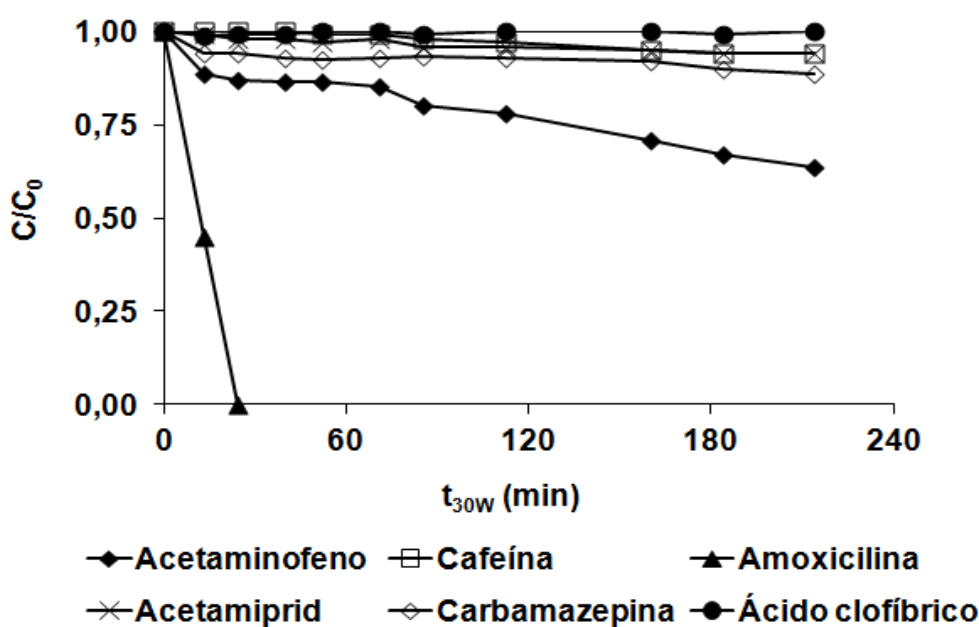


Figura 5.1.3.45: Concentración relativa de contaminantes emergentes en agua de EDAR (planta piloto) en función de  $t_{30W}$ . Foto-Fenton a pH neutro (CE 5 mg/L) (Dosificación  $Fe^{2+}$  5 mg/L,  $H_2O_2$  5 mg/L)

Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos

La adición de sustancias naturales (ácidos húmicos) produjo el incremento sustancial de la degradación de acetaminofeno (60%), mientras que en el resto de los contaminantes emergentes presentes se reduce la concentración inicial en un intervalo de 0-11% (Figura 5.1.3.46). El incremento en la velocidad de degradación es justificable por la capacidad de los ácidos húmicos de formar complejos fotoactivos con el hierro, aunque la competencia de la materia orgánica presente en las aguas por las especies reactivas generadas frena el proceso de degradación de los CE menos reactivos.

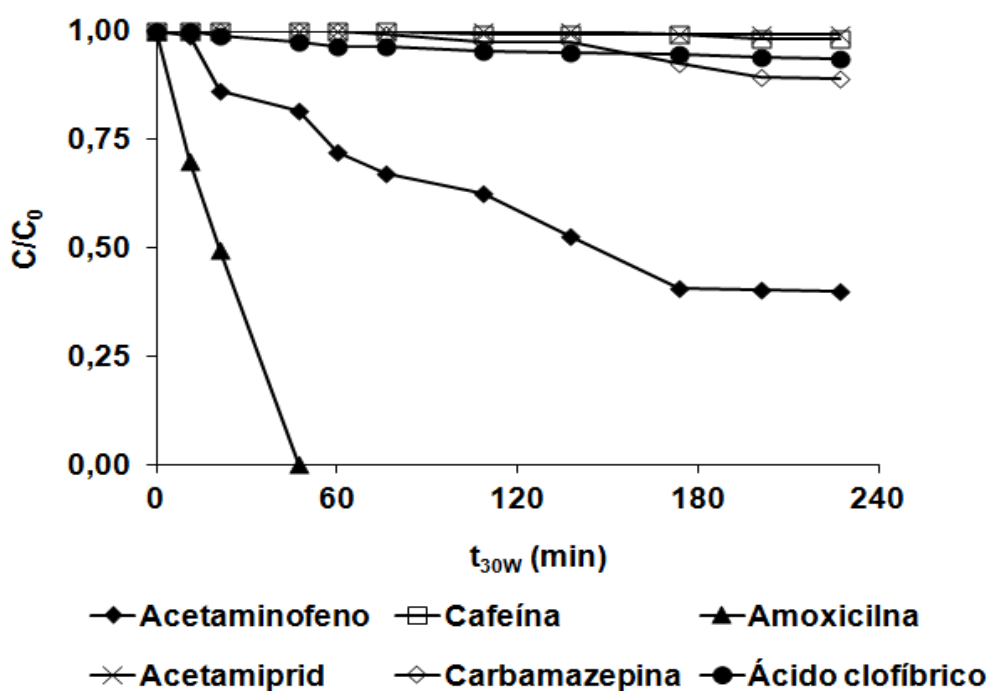


Figura 5.1.3.46: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de t<sub>30W</sub> Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (CE 5 mg/L) (Dosificación de Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mg/L, HA 10 mg/L)

• **Intermedios de reacción detectados (5 mg/L de cada contaminante emergente)**

El análisis de GC-MS de los distintos efluentes tratados en esta Tesis Doctoral permitió relacionar cada uno de los intermedios de degradación detectados con el contaminante emergente (principio activo) del que proviene. De esta forma, se llegó a detectar trazas de fenoles procedentes probablemente de la degradación de amoxicilina y acetaminofeno, además, se encontraron bajas concentraciones de clorofenoles procedentes del ácido clofíbrico en el tratamiento en planta con TiO<sub>2</sub>. La degradación de cafeína ha permitido detectar intermedios de reacción de este compuesto en todos los tratamientos aplicados (4.7 min<sup>1</sup> en Tabla 5.1.3.11 a) y de forma abundante en el tratamiento con TiO<sub>2</sub> en simulador solar. La rotura de la molécula de acetamiprid se confirmó tras la detección de trazas de cloropiridinas en el tratamiento en planta piloto con TiO<sub>2</sub>. La elevada oxidación producida en el tratamiento foto-Fenton a pH ácido propició la detección de trazas de derivados de la cafeína. Sin embargo, el contaminante emergente que al oxidarse produce mayor cantidad de intermedios es la carbamazepina (iminoestilbeno y derivados, acridina y aldehídos derivados de este compuesto) (Tablas 5.1.3.11 a y b).

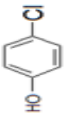
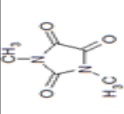
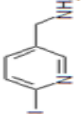
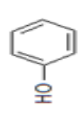
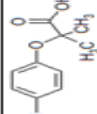
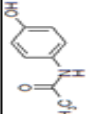
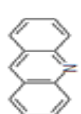
tr (min)	Compuesto	Precursor	Fotólisis pH neutro t=480 min	TiO <sub>2</sub> t=240 min t <sub>30%</sub> =171 min	FF ácido pH ácido t=30 min	FF pH neutro t=300min t=480min	FF HA pH neutro t=120min t=180min t=480min
4.6 min <sup>1</sup>		Acido clofibrico	ND	Trazas (p. piloto)	ND	ND	ND
4.7 min <sup>1</sup> 12 min <sup>2</sup>		Cafeína	ND	Abundante	Trazas	Trazas	Trazas (A. Dest.)
5.9 min <sup>1</sup>		Acetamiprid	ND	Trazas (planta piloto)	ND	ND	ND
7.5 min <sup>2</sup>		Acetaminofeno Amoxicilina	Trazas	ND	ND	Trazas	ND
9.6 min <sup>1</sup> 19 min <sup>2</sup>		Principio activo: Acido clofibrico	ND	ND Abundante (p. piloto)	ND	ND	ND
10.6 min <sup>1</sup> 20.5 min <sup>2</sup>		Principio activo: Acetaminofeno	Abundante	ND Trazas (p. piloto)	ND	Abundante	Abundante (Agua EDAR)
21.5 min <sup>2</sup>		Carbamazepina	Trazas	ND	ND	Trazas	ND

Tabla 5.1.3.11 a: Intermedios de reacción detectados (mezcla 1) al final de los tratamientos. tr (tiempo de retención), FF(foto-Fenton), HA (ácidos húmicos), ND (No Detectado), A. Dest. (Agua Destilada). 1) tiempo de retención de los compuestos en los tratamientos con TiO<sub>2</sub>. 2) tiempo de retención de los compuestos en los tratamientos foto-Fenton

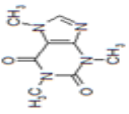
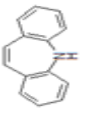
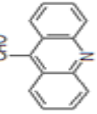
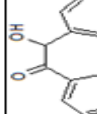
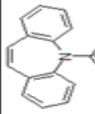
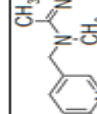
tr (min)	Compuesto	Precursor	Fotólisis pH neutro t =480 min	TiO <sub>2</sub> t=240 min t <sub>90%</sub> =171 min	FF pH ácido t=30 min	FF pH neutro t=300min t=480min	FF HA pH neutro t=120min t=180min t=480min
12.1 min <sup>1</sup> 22.2 min <sup>2</sup>		Principio activo: Cafeína	Abundante	ND Abundante (p. piloto)	ND	Abundante	Abundante (agua EDAR)
13.6 min <sup>1</sup> 24 min <sup>2</sup>		Carbamazepina	Trazas	ND Trazas (p. piloto)	ND	Abundante	ND
25 min <sup>2</sup>		Carbamazepina	ND	ND	ND	Trazas	Trazas
25.5 min <sup>2</sup>		Carbamazepina	ND	ND	ND	Trazas	ND
16.7 min <sup>1</sup> 28.3 min <sup>2</sup>		Principio activo: Carbamazepina	Abundante	ND Abundante (p. piloto)	ND	Abundante	Abundante (agua EDAR)
17.3 min <sup>1</sup> 29.3 min <sup>2</sup>		Principio activo: Carbamazepina	Abundante	Trazas Abundante (p. piloto)	ND	Abundante	Abundante (agua EDAR)

Tabla 5.1.3.11 b: Intermedios de reacción detectados (mezcla 1) al final de los tratamientos. tr (tiempo de retención), FF(foto-Fenton), HA (ácidos húmicos), ND (No Detectado), A. Dest. (Agua Destilada). 1) tiempo de retención de los compuestos en los tratamientos con TiO<sub>2</sub>. 2) tiempo de retención de los compuestos en los tratamientos foto-Fenton

En general, se observa que tras el proceso foto-Fenton a pH ácido, que es el que produce mayor velocidad de reacción, apenas se detectan intermedios acumulados. En cambio, en los procesos que transcurren más lentamente como la fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> y los procesos foto-Fenton a pH neutro aparecen mayor cantidad de intermedios, lo que justifica las toxicidades detectadas durante el proceso. En términos globales, no se aprecian diferencias detectables entre ambos procesos en

cuanto a variedad de compuestos detectados, siendo más destacables, las diferencias en cuanto a los tiempos de aparición y cantidades acumuladas antes de su consiguiente degradación.

#### **5.1.4. APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON A pH NEUTRO (0.05 mg/L CE)**

- **Simulador solar**

##### **MATRIZ ACUOSA: AGUA DESTILADA**

##### **Degradación a 0.05 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)**

Con objeto de simular unas condiciones próximas a las aguas reales, la concentración inicial de los contaminantes presentes fue reducida hasta 0.05 mg/L y se realizaron sobre esta disolución (en agua destilada) los diferentes tratamientos de oxidación avanzada estudiados en esta Tesis.

##### **Fotólisis a pH neutro (agua destilada)**

La exposición a la radiación solar (simulador solar) de los contaminantes emergentes presentes en la muestra produjo una rápida eliminación de amoxicilina, ácido clofíbrico, acetaminofeno y acetamiprid (90% degradación), carbamazepina (76%) y cafeína (62%) a las 3 horas de tratamiento (Figura 5.1.4.1.). Por lo tanto, el orden de reactividad se expresa en la siguiente secuencia: amoxicilina > ácido clofíbrico > acetaminofeno > acetamiprid > carbamazepina > cafeína (Figura 5.1.4.2.). Las pruebas de toxicidad realizadas mostraron oscilaciones en los datos de inhibición, cuyo máximo valor es de 12% de inhibición, por tanto muy poco significativos.

No se acumulan intermedios tóxicos en las aguas en cantidades suficientes como para afectar a la toxicidad de la disolución. (Figura 5.1.4.1).

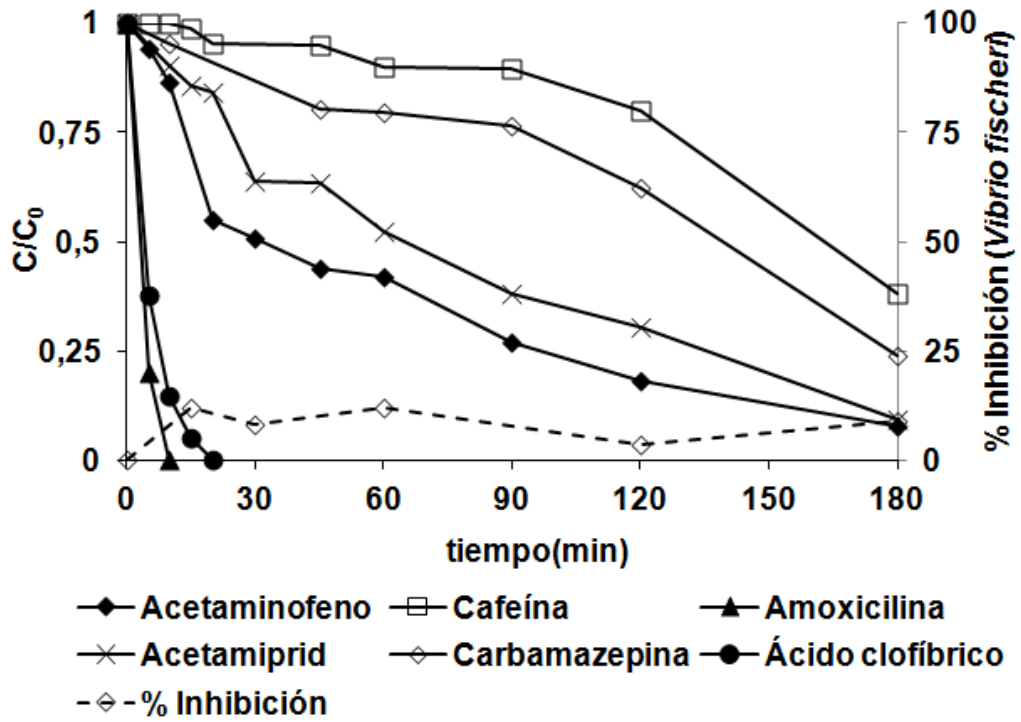


Figura 5.1.4.1: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE en agua destilada)

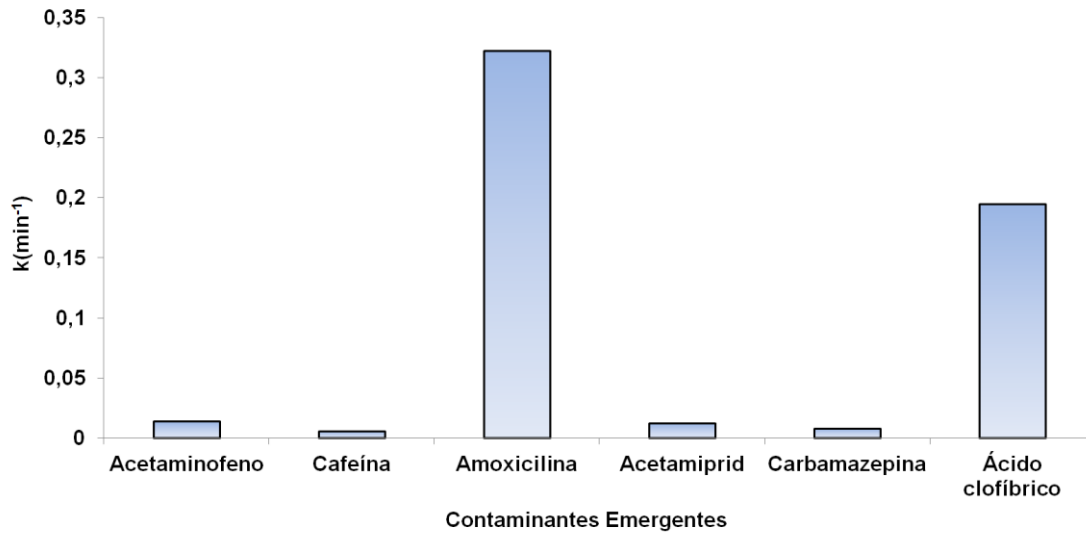


Figura 5.1.4.2: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE) en simulador solar



Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada)

La reducción de la concentración inicial de los contaminantes emergentes en el tratamiento foto-Fenton, consiguió acelerar la degradación de los compuestos más resistentes en el proceso de fotólisis (Figura 5.1.4.1), concretamente en carbamazepina y cafeína que consigue eliminar más del 75% (Figura 5.1.4.3). La reactividad de degradación de los contaminantes siguió el orden: amoxicilina > ácido clofibrico > acetaminofeno > carbamazepina > cafeína > acetamiprid (Figura 5.1.4.4). Por otra parte, la toxicidad del efluente fluctúa durante el proceso foto-Fenton no llegando a superar el 25% de inhibición, por lo que la toxicidad residual de la disolución puede deberse a las concentraciones traza de acetamiprid que se detectan al final del tratamiento (Figura 5.1.4.3), ya que el valor de EC50 que presenta el acetamiprid es el más bajo de todos los compuestos estudiados en la mezcla 1 (112 mg/L), siendo el contaminante más tóxico de los 6 contaminantes emergentes investigados (Tabla 5.1.1.2).

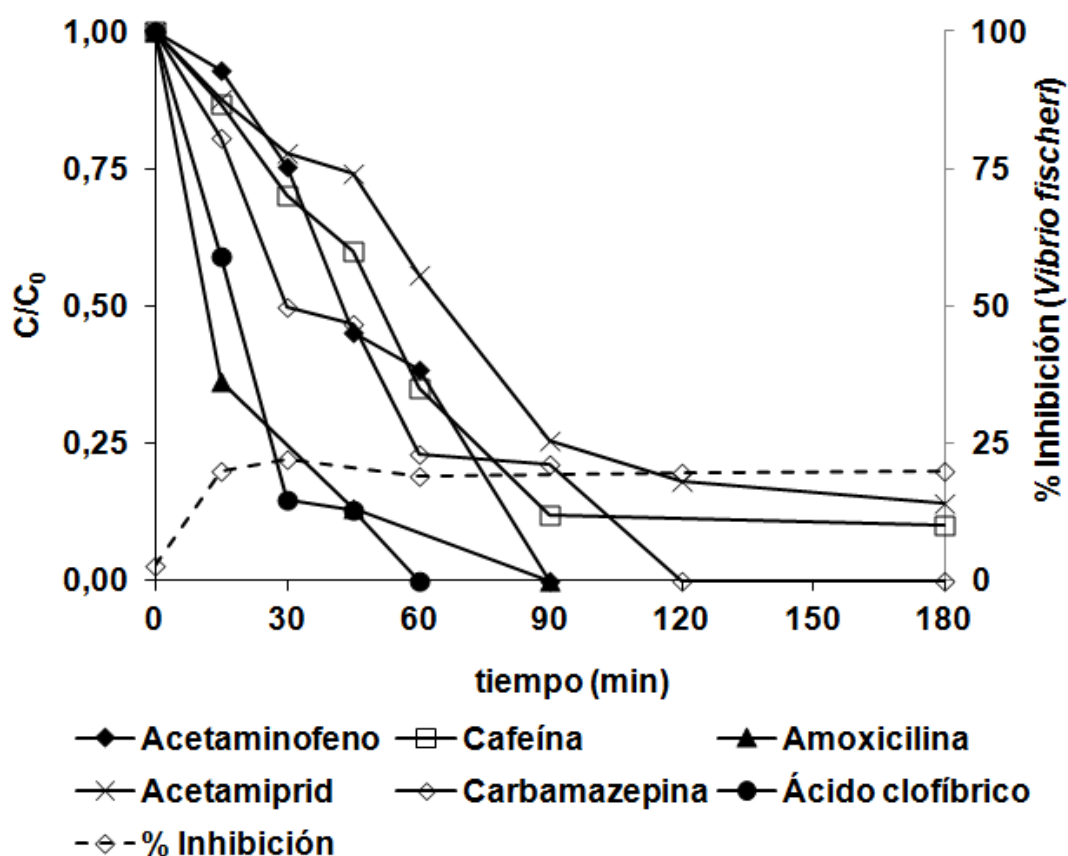


Figura 5.1.4.3: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE en agua destilada) (Dosificación de  $Fe^{2+}$  5 mg/L y  $H_2O_2$  5 mg/L)

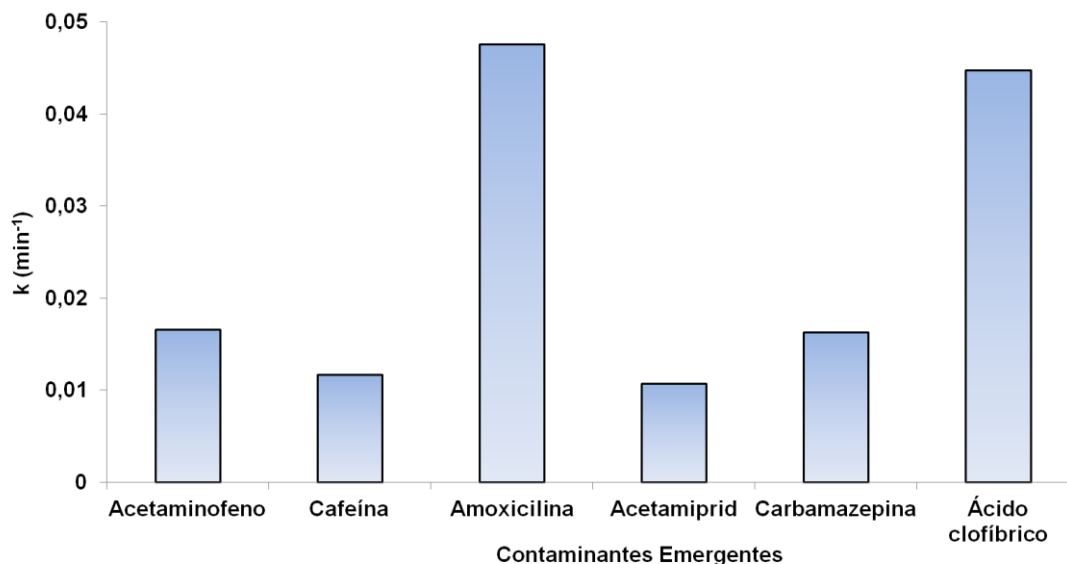


Figura 5.1.4.4: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE en agua destilada) en simulador solar (Dosificación de Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mg/L)

#### Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua destilada)

La presencia de ácidos húmicos en el tratamiento foto-Fenton con ácidos húmicos ralentiza la degradación de los contaminantes, a excepción del acetaminofeno que mejora considerablemente su velocidad de degradación en comparación con los experimentos realizados anteriormente; se consigue eliminar completamente a las 2 horas del ensayo (Figura 5.1.4.5). Por lo tanto, el orden de reactividad se ve afectado quedando de la siguiente forma: acetaminofeno > amoxicilina > ácido clofibrico > carbamazepina > cafeína > acetamiprid (Figura 5.1.4.6).

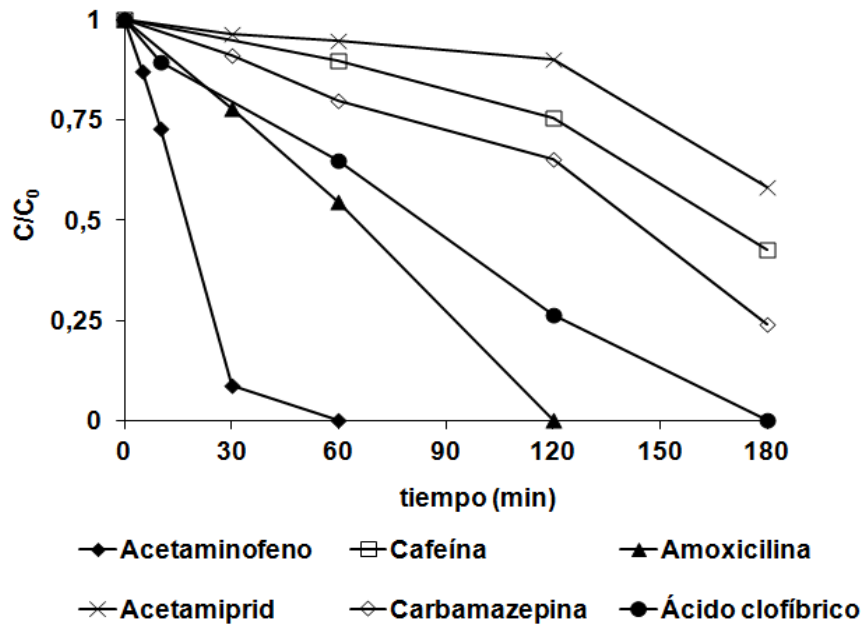


Figura 5.1.4.5: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (0.05 mg/L cada CE) (Dosificación de  $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L y  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mg/L, HA 10 mg/L)

El efecto de disminución de la velocidad en estas condiciones, se atribuye a la competencia que puede suponer la presencia de los ácidos húmicos como materia orgánica que son, frente a las bajas concentraciones de los CE que se encuentran en disolución (0.05 mg/L); ya que en este caso se ha añadido la misma concentración de ácidos húmicos que en el caso de las disoluciones de 5 mg/L de cada CE (10 mg/L de ácidos húmicos). Por otra parte, el ensayo de toxicidad no reveló resultados significativos ya que no presentaba relación alguna con las curvas de degradación obtenidas.

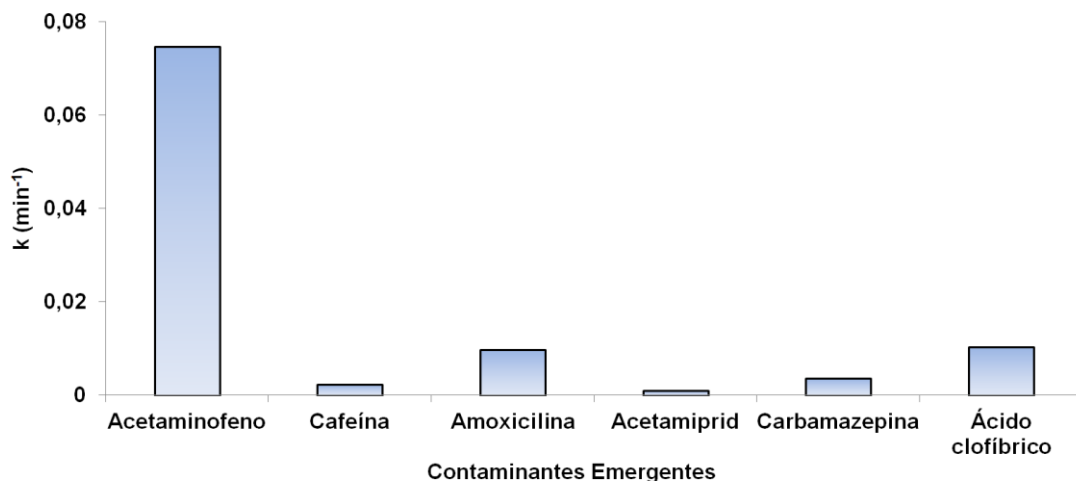


Figura 5.1.4.6: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (0.05 mg/L de cada CE) en simulador solar (Dosificación de  $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L y  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mg/L, HA 10 mg/L)

- **Planta piloto**

**MATRIZ ACUOSA: AGUA EDAR**

**Degradación a 0.05 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)**

Tras analizar los resultados de los estudios realizados en simulador solar a estas concentraciones de contaminantes emergentes, se decidió trabajar posteriormente en planta piloto para evaluar la viabilidad del proceso. Estas pruebas posibilitaron además realizar un análisis de influencia de la concentración inicial de los contaminantes emergentes presentes sobre la velocidad de degradación.

Fotólisis a pH neutro

El ensayo de control por fotólisis permitió observar como la exposición directa a la radiación solar permite eliminar rápidamente la amoxicilina, el ácido clofíbrico reduce su concentración inicial en 25%, carbamazepina 15%, mientras que el resto de contaminantes llegan al 10% de degradación (Figura 5.1.4.7). La rápida eliminación de la amoxicilina confirma los fenómenos de hidrólisis que experimenta dicho compuesto (Figura 5.1.3.2).

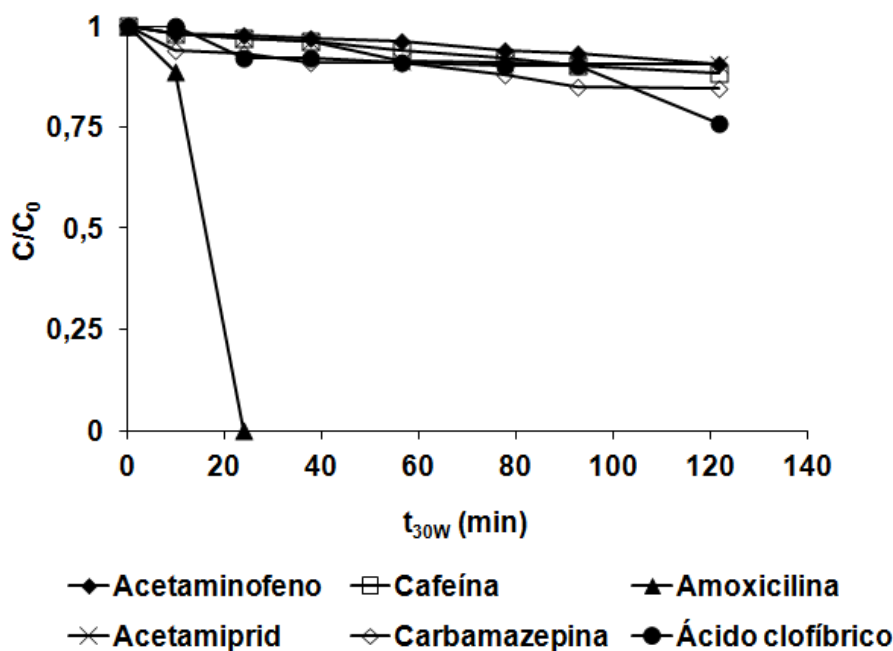


Figura 5.1.4.7: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de  $t_{30W}$ . Fotólisis a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE en agua de EDAR)

Foto-Fenton a pH neutro

La aplicación del proceso foto-Fenton en planta piloto consiguió eliminar rápidamente la amoxicilina (hidrólisis) presente en la mezcla y reducir la concentración de acetaminofeno hasta 40%. Por otra parte, los contaminantes más resistentes fueron degradados hasta un 26% la carbamazepina, 19% el acetamiprid, 21% el ácido clofibrico y la cafeína (Figura 5.1.4.8).

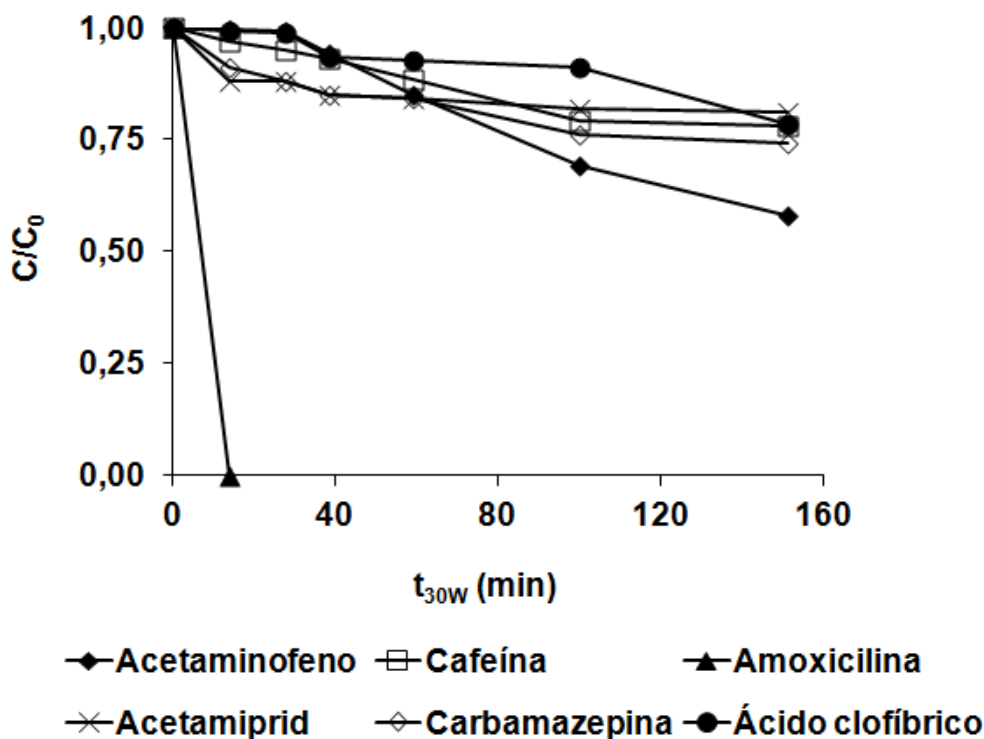


Figura 5.1.4.8: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de  $t_{30W}$ . Foto-Fenton a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE) (Dosificación de  $Fe^{2+}$  5 mg/L y  $H_2O_2$  5 mg/L)

Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos

Al añadir ácidos húmicos al proceso foto-Fenton neutro en estas concentraciones, el incremento de la eficiencia es evidente, puesto que se consigue eliminar el acetaminofeno y amoxicilina (hidrólisis en 120 minutos), y además, se incrementan los porcentajes de degradación del resto de contaminantes: cafeína (42%), carbamazepina (36%), acetamiprid (25%), ácido clofibrico (21%) (Figura 5.1.4.9). Tras los resultados obtenidos anteriormente en planta piloto (5 mg/L de cada contaminante emergente) en presencia de ácidos húmicos y la mejora que supone la adición de estos polímeros naturales en su degradación especialmente en el caso del

acetaminofeno, queda ratificado que al reducir la concentración inicial del CE (0.05 mg/L) se consigue incrementar la degradación, y en el caso del acetaminofeno oxidarlo completamente al final del tratamiento.

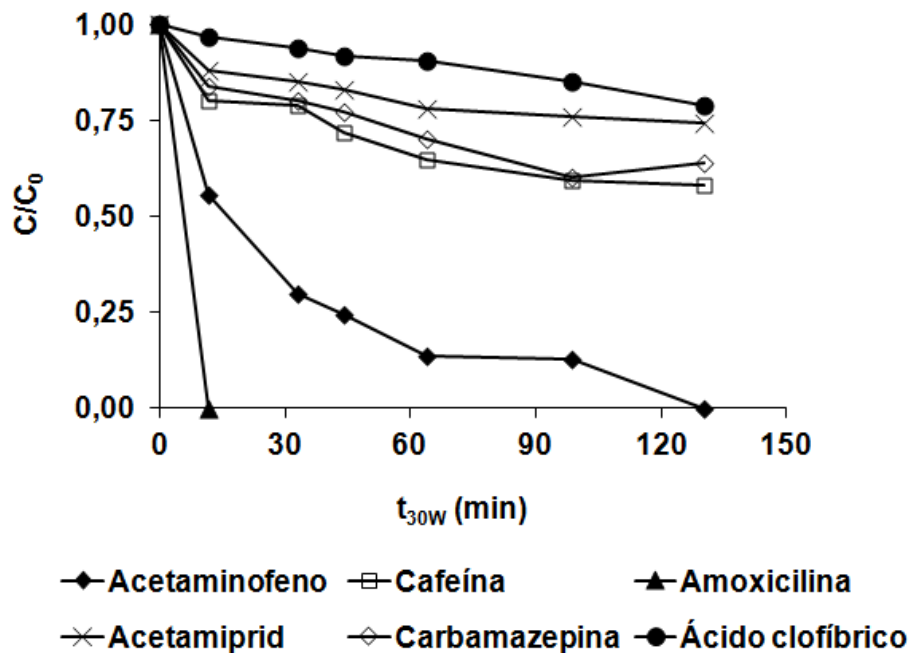


Figura 5.1.4.9: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de t<sub>30W</sub>. Foto-Fenton a pH neutro en agua de EDAR con ácidos húmicos (0.05 mg/L de cada CE) (Dosificación de Fe<sup>2+</sup> 5 mg/L y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mg/L, HA 10 mg/L)

### 5.1.5. APLICACIÓN DE PROCESOS FOTO-FENTON A pH NEUTRO (0.01 mg/ CE)

- **Simulador solar**

**MATRIZ ACUOSA: AGUA DESTILADA**

**Degradación a 0.01 mg/L de cada CE (MEZCLA 1)**

Para acercarnos a las condiciones reales del efluente de EDAR donde los CE se encuentran en concentraciones mucho más bajas a las planteadas en la parte inicial de esta tesis, se decidió plantear experimentos preparando disoluciones en agua destilada con la mezcla de contaminantes a concentraciones de 10 µg/L cada uno. Los experimentos realizados fueron controles de hidrólisis y fotólisis y aplicación del proceso foto-Fenton a pH neutro en ausencia y presencia de ácidos húmicos. Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada).

Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada)

El tratamiento foto-Fenton a pH neutro de una disolución de los 6 contaminantes emergentes a concentraciones de 0.01 mg/L cada uno, consigue eliminar amoxicilina y ácido clofibrico en 30 y 45 minutos respectivamente, mientras que se necesitan 120 minutos para degradar completamente cafeína y acetaminofeno, consiguiéndose una eliminación próxima al 90% en los compuestos restantes (carbamazepina y acetamiprid) al final del proceso foto-Fenton a pH neutro (Figura 5.1.5.1). La dosificación de los reactivos ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en este tratamiento permitió una elevada degradación en todos los contaminantes estudiados a concentraciones próximas a las detectadas en las aguas residuales.

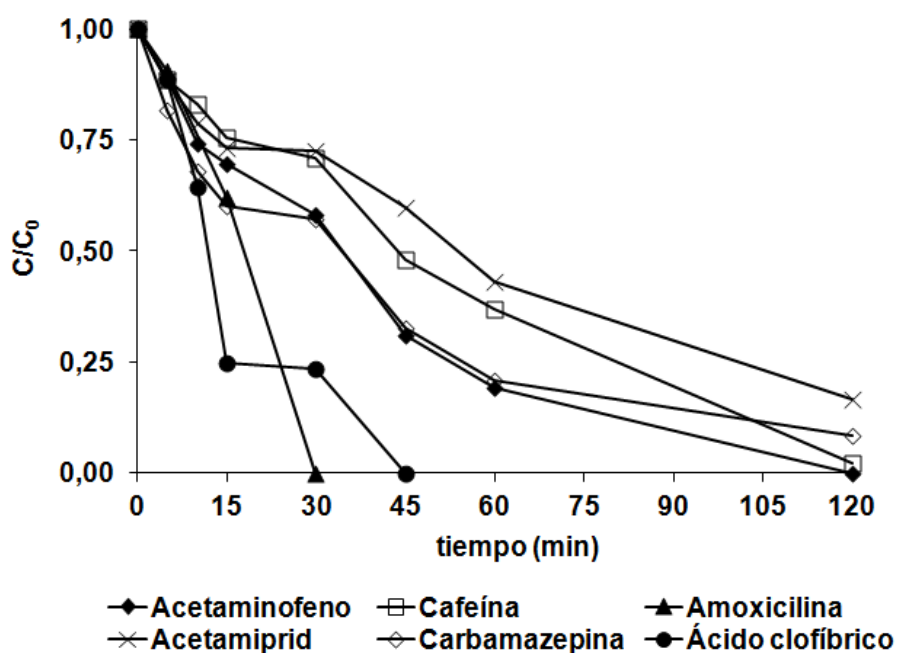


Figura 5.1.5.1: Concentración relativa de contaminantes emergentes (CE 0.01 mg/L) (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro en agua destilada (Dosificación de  $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L y  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mg/L)

Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua destilada)

Por otra parte, la adición de ácidos húmicos a los procesos foto-Fenton modificó sensiblemente los resultados. El acetaminofeno presenta una mejora de degradación considerable, ya que en presencia de ácidos húmicos se consigue eliminar completamente en 30 minutos. La amoxicilina, por otra parte, también acelera su degradación, no detectándose tras 5 minutos de tratamiento. En cambio, las curvas

de degradación del resto de contaminantes (cafeína, acetamiprid, carbamazepina y ácido clofibrico) muestran una disminución en la velocidad de degradación (Figura 5.1.5.2), probablemente debido a que las bajas concentraciones de contaminantes (0.01 mg/L de cada CE) unido a la presencia de ácidos húmicos (10 mg/L) implica competencia directa por las especies reactivas presentes en el medio.

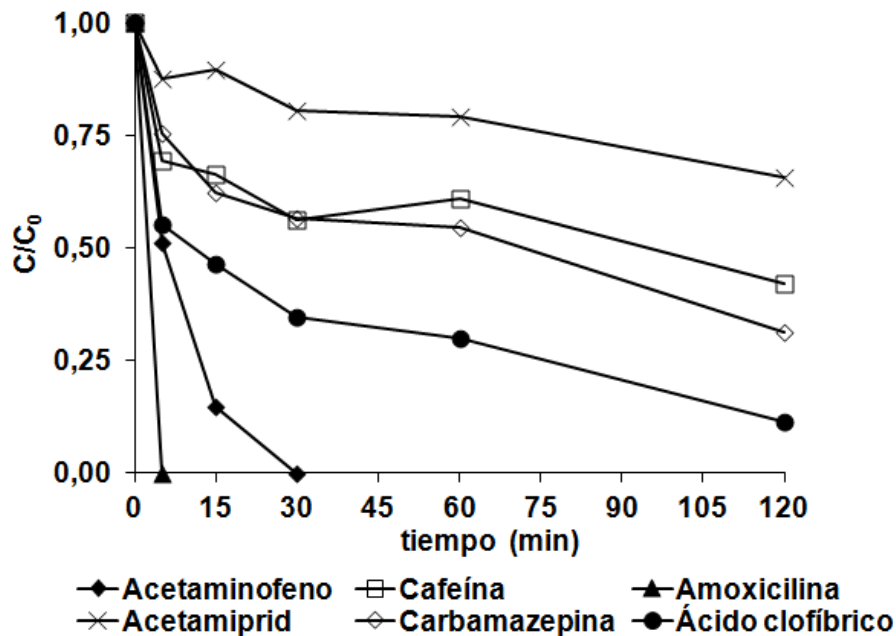


Figura 5.1.5.2: Concentración relativa de contaminantes emergentes (CE 0.01 mg/L) (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro en agua destilada con ácidos húmicos (Dosificación de  $Fe^{2+}$  5 mg/L y  $H_2O_2$  5 mg/L, HA 10 mg/L)

Con objeto de plantear estudios viables de aplicación, se analizaron los resultados obtenidos en 30 minutos y posteriormente se evaluó el comportamiento de la mezcla en 120 min de tratamiento. La hidrólisis resultó ser más acusada en la amoxicilina, puesto que se produce una degradación del 50%, mientras que la exposición directa a la radiación del simulador solar consigue eliminar completamente tanto amoxicilina como ácido clofibrico. La aplicación de procesos foto-Fenton a pH neutro en ausencia/presencia de ácidos húmicos produjo inicialmente (a los 30 minutos de tratamiento) una mejora de la eficiencia en algunos contaminantes concretos. En acetaminofeno y cafeína se observa un incremento progresivo del porcentaje de degradación con el tratamiento en presencia de ácidos húmicos, mientras que en acetamiprid y ácido clofibrico se produjo el efecto contrario, es decir, empeora la eficiencia a medida que se añaden sales de hierro, peróxido de hidrógeno y ácidos húmicos, probablemente debido al efecto de filtro interno que generan estos reactivos. Por último, en amoxicilina y carbamazepina se producen resultados



análogos en los tratamientos que implican la utilización de radiación solar (Figura 5.1.5.3 a); es decir, la adición de ácidos húmicos no mejora la eficiencia del proceso.

Para tiempos de tratamientos más largos (120 minutos), el comportamiento y efectividad de los procesos de oxidación avanzada aplicados también presentan diferentes comportamientos dependiendo del tipo de contaminante emergente estudiado. El acetaminofeno se consigue eliminar completamente en los dos procesos foto-Fenton a pH neutro que han sido aplicados, mientras que los elevados porcentajes de hidrólisis de la amoxicilina (75% en 2 horas) y la rápida eliminación por fotólisis hace innecesario la aplicación de estos tratamientos para este contaminante. Sin embargo, en el resto de contaminantes presentes en la mezcla (cafeína, acetamiprid, carbamazepina y ácido clofíbrico) la presencia de ácidos húmicos en el tratamiento foto-Fenton, a diferencia de lo observado cuando los contaminantes se encontraban en mayores concentraciones (5 mg/L), no mejora la eficiencia del proceso; Esto puede ser debido a que como se emplean las mismas cantidades de ácidos húmicos en ambos casos (10 mg/L), los ácidos húmicos pueden competir con los contaminantes por las especies reactivas, lo que compensaría el efecto de que se están generando mayor cantidad de estas especies. En las muestras más diluídas, la proporción CE/ sustancias húmicas disminuye y por tanto, la reacción de las especies oxidativas generadas se hace más probable con las sustancias húmicas que con los CE (Figura 5.1.5.3 b).

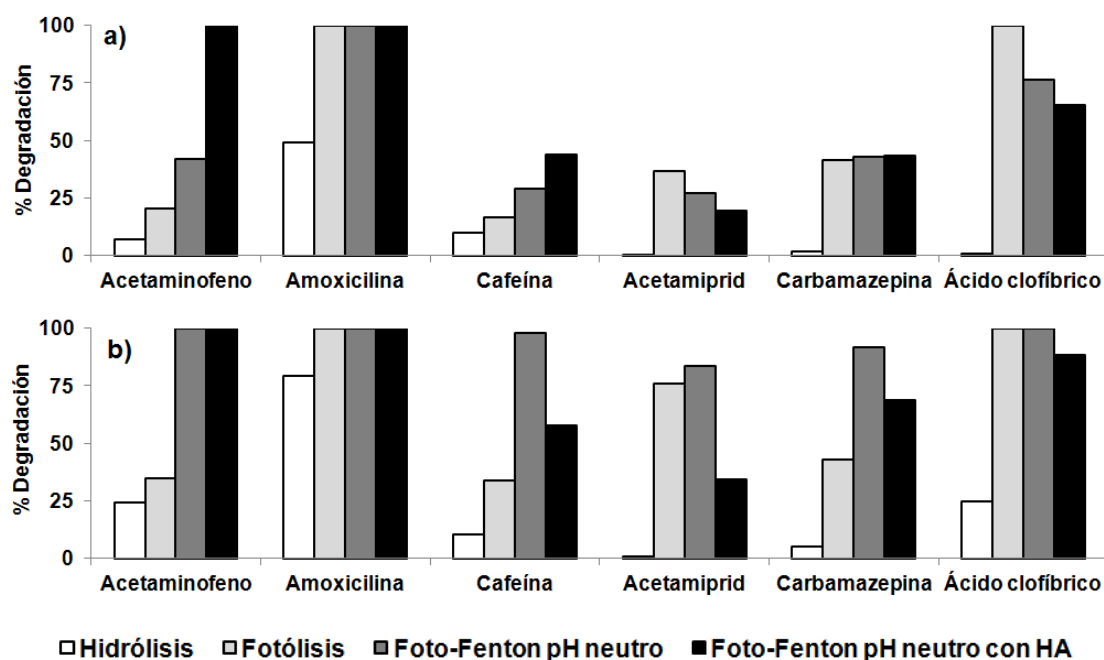


Figura 5.1.5.3: % Degradación para cada uno de los contaminantes emergentes estudiados (CE 0.01 mg/L). a) 30 minutos, b) 120 minutos (Dosificación de  $\text{Fe}^{2+}$  5 mg/L y  $\text{H}_2\text{O}_2$  5 mg/L, HA 10 mg/L)

Eficiencia de los procesos foto-Fenton a pH neutro aplicados (agua destilada)

En las investigaciones realizadas sobre los procesos foto-Fenton a pH neutro aplicados a la mezcla de contaminantes emergentes, hay varios factores que afectan a la velocidad de degradación. En primer lugar, la concentración inicial de los contaminantes emergentes (5, 0.05 y 0.01 mg/L de cada CE) es un parámetro a tener en cuenta, ya que al disminuir la concentración de partida se incrementa la velocidad de degradación en presencia/ausencia de ácidos húmicos. Por lo tanto, la aplicación de estos procesos a pH neutro son interesantes para su estudio en aguas de salida de EDAR, donde las concentraciones de contaminantes son muy bajas (ng/L- $\mu$ g/L). Por otra parte, las sustancias poliméricas naturales (ácidos húmicos) que contienen los efluentes residuales pueden interferir de forma diferente en la degradación de los contaminantes presentes. En el caso del acetaminofeno, los ácidos húmicos producen una mejora en la velocidad de degradación independientemente de la concentración inicial de este fármaco. En los procesos foto-Fenton a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE) la presencia de ácidos húmicos ralentiza la eliminación de los compuestos (excepto acetaminofeno). La amoxicilina (0.01 mg/L) se degrada rápidamente con ácidos húmicos; sin embargo, los fenómenos de hidrólisis pueden influir también en su eliminación, tal y como se ha estudiado en capítulos anteriores (Figura 5.1.3.2). En cambio, el resto de CE reduce la velocidad de degradación con la adición de ácidos húmicos ya que en estos casos prevalece el factor de competencia por las especies reactivas del medio (Figura 5.1.5.4).

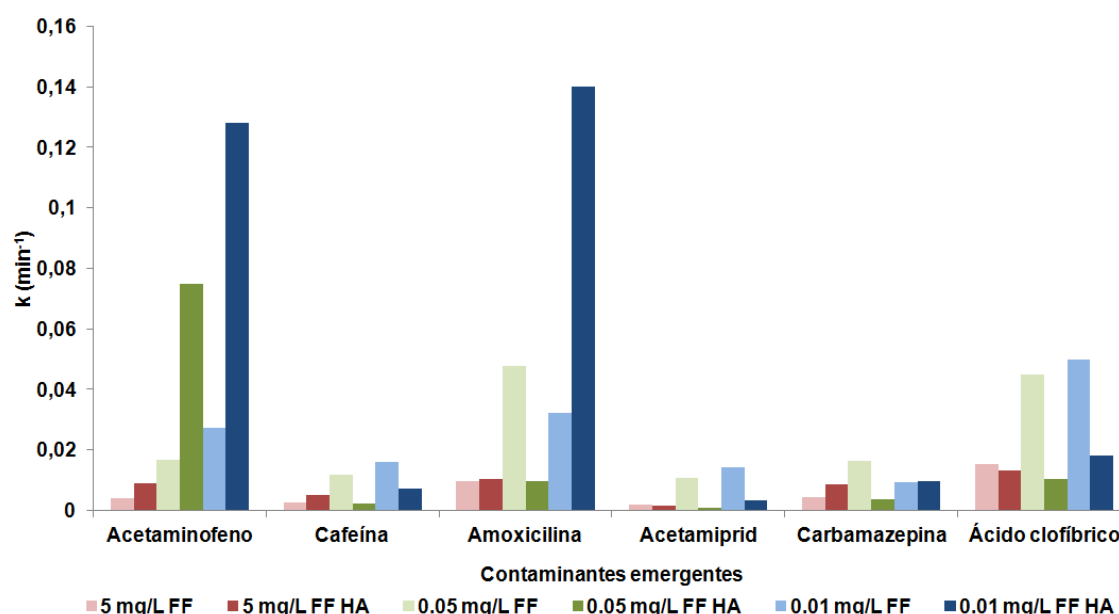


Figura 5.1.5.4: Constantes cinéticas de degradación de pseudo primer orden. Procesos foto-Fenton (FF) a pH neutro en presencia/ausencia de ácidos húmicos (HA) a varias concentraciones iniciales de contaminantes emergentes (5, 0.05 y 0.01 mg/L de cada CE)

En general se observa que cuando las concentraciones de contaminantes y ácidos húmicos (HA) están en el mismo orden de magnitud, los ácidos húmicos favorecen la degradación de los contaminantes emergentes (CE), mediante el proceso foto-Fenton a pH neutro.

En cambio, al disminuir la proporción CE/HA se genera una competencia entre ambas moléculas orgánicas por las especies activas generadas, disminuyendo por tanto el efecto positivo de la degradación de los CE. No obstante, existen algunas excepciones como el acetaminofeno cuya degradación se ve muy favorecida en todos los casos en presencia de ácidos húmicos. El caso de la amoxicilina también constituye una excepción debido a su rápida hidrólisis detectada en todos los casos (Figura 5.1.3.2).

#### 5.1.6. ELIMINACIÓN DE TRAZAS DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN PLANTA DE EDAR

- **Presencia de contaminantes emergentes: Eficiencia del tratamiento biológico**

Para finalizar la parte experimental de este capítulo y con objeto de darle un enfoque aplicado real al problema que supone la presencia de CE a la salida de la EDAR, se realizó el estudio de 11 contaminantes de varias familias a la entrada de la EDAR y a la salida del decantador secundario (Tabla 5.1.6.1).

Aplicación	Contaminante	Concentración (µg/L)		Degradación (%)
		Entrada	Salida	
<i>Antibióticos</i>	Eritromicina	0,03	0,03	-
	Trimetoprima	0,14	0,11	19
	Ofloxacina	0,16	0,25	-
	Enrofloxacina	0,22	0,26	-
	Claritromicina	0,1	0,07	28
<i>Analgésico</i>	Acetaminofeno	1,57	0,03	98
<i>Anti-inflamatorio</i>	Diclofenaco	2,84	0,87	70
<i>Antiepiléptico</i>	Carbamazepina	0,04	0,07	-
<i>Estimulante</i>	Cafeína	15,79	0,2	99
<i>Fungicida</i>	Tiabendazol	0,09	0,11	-
<i>Insecticida</i>	Acetamiprid	0,05	0,05	-

Tabla 5.1.6.1: Concentración de 11 contaminantes emergentes a la entrada (tratamiento biológico) y salida (decantador secundario). Porcentajes de degradación durante su paso por la EDAR

A pesar de los elevados porcentajes de eliminación de CE que se observan en el tratamiento biológico de algunos contaminantes emergentes, cabe destacar las concentraciones tan elevadas ( $> 1 \mu\text{g/L}$ ) que presentan diclofenaco, acetaminofeno y cafeína a la salida del tratamiento en la EDAR (Tabla 5.1.6.1). Por otra parte, otros contaminantes entre ellos, todos los antibióticos, antiepilépticos, insecticidas y fungicidas que parten de concentraciones iniciales bajas no consiguen degradarse en el tratamiento secundario, lo que hace interesante y necesario el acoplamiento de un proceso de oxidación avanzada complementario.

- **TiO<sub>2</sub>: fotocátalisis heterogénea aplicada al efluente de salida del decantador secundario**

El agua de salida de decantador secundario fue tratada utilizando diferentes concentraciones de fotocatalizador (TiO<sub>2</sub> 0.2 y 0.5 g/L) donde se realizaron muestreos periódicos (0, 3 y 6 horas).

TiO<sub>2</sub> 0.2 g/L

En los experimentos realizados con 0.2 g/L de TiO<sub>2</sub>, algunos contaminantes presentan una concentración inicial por debajo del límite de detección (eritromicina, acetaminofeno, tiabendazol y acetamprid) por lo que no se pudo realizar el seguimiento durante el proceso de oxidación. Sin embargo, en la mayoría de los casos se obtienen elevadas degradaciones consiguiendo concentraciones  $< 0.01 \mu\text{g/L}$  (Tabla 5.1.6.2). Los resultados son semejantes en los 2 experimentos realizados con aguas reales.

Contaminante	Experimento 1 (µg/L)			Experimento 2 (µg/L)		
	0 h	3 h	6 h	0 h	3 h	6 h
<i>Eritromicina</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<i>Trimetoprima</i>	0,024	0,012	<0,01	0,034	<0,01	<0,01
<i>Ofloxacina</i>	0,203	0,043	0,045	0,154	0,046	0,045
<i>Enrofloxacina</i>	0,188	0,062	0,018	0,143	0,015	0,013
<i>Clarithromicina</i>	0,033	0,023	0,01	0,022	<0,01	<0,01
<i>Acetaminofeno</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<i>Diclofenaco</i>	0,327	0,04	0,032	0,225	0,044	0,034
<i>Carbamazepina</i>	0,061	0,021	0,012	0,051	0,01	0,01
<i>Cafeína</i>	1,98	< 0,05	< 0,05	0,25	< 0,05	< 0,05
<i>Tiabendazol</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<i>Acetamiprid</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabla 5.1.6.2: Concentración de 11 contaminantes emergentes en dos experimentos realizados con  $TiO_2$  0.2 g/L en aguas reales de salida de decantador secundario de EDAR

#### $TiO_2$ 0.5 g/L

En los ensayos realizados incrementando la concentración de fotocatalizador hasta 0.5 g/L de  $TiO_2$ , tras el tratamiento, la mayoría de los CE estudiados no fueron cuantificables (eritromicina, trimetoprima, acetaminofeno, tiabendazol y acetamiprid) puesto que se encontraban en concentraciones inferiores al límite de detección (Tabla 5.1.6.3). Los resultados fueron bastante reproducibles en ambos experimentos.

Contaminante	Experimento 1 (µg/L)			Experimento 2 (µg/L)		
	0 h	3 h	6 h	0 h	3 h	6 h
<i>Eritromicina</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<i>Trimetoprima</i>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>Ofloxacina</i>	0,154	0,046	0,043	0,102	0,043	0,043
<i>Enrofloxacina</i>	0,103	0,034	0,013	0,055	0,017	0,012
<i>Clarithromicina</i>	0,012	<0,01	<0,01	0,011	<0,01	<0,01
<i>Acetaminofeno</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<i>Diclofenaco</i>	0,135	0,027	0,013	0,082	0,02	0,012
<i>Carbamazepina</i>	0,035	<0,01	<0,01	0,022	<0,01	<0,01
<i>Cafeína</i>	1,11	< 0,05	< 0,05	0,43	< 0,05	< 0,05
<i>Tiabendazol</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
<i>Acetamiprid</i>	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabla 5.1.6.3: Concentración de 11 contaminantes emergentes en dos experimentos realizados con  $TiO_2$  0.5 g/L

La efectividad del proceso de fotocátalisis heterogénea queda patente ya que se consiguen en la mayoría de contaminantes reducir su concentración por debajo de 0.01 µg/L, a excepción de la ofloxacina que resultó ser el compuesto más resistente a la oxidación fotocatalítica (Tablas 5.1.6.2 y 5.1.6.3).

La comparación de los tratamientos con TiO<sub>2</sub> (0.2 y 0.5 g/L) permite afirmar que el incremento de concentración de fotocatalizador hasta 0.5 g/L no incrementa sustancialmente el proceso de eliminación de los contaminantes emergentes presentes, probablemente debido al efecto pantalla que ejerce el exceso de partículas de TiO<sub>2</sub> evitando la irradiación de las partículas interiores del reactor, por lo que no se incrementa la velocidad de formación de especies reactivas en el medio de reacción (Malato S. y col. 2009); o simplemente a que el número de especies activas generadas con 0.2 g/L de TiO<sub>2</sub> es suficiente para degradar la baja cantidad de contaminantes presentes.

Los experimentos con dióxido de titanio fueron realizados en planta piloto, extrayendo muestras periódicamente (0, 3 y 6 horas) y determinando la concentración en cada punto del tratamiento. En este caso concreto, se pudo realizar el seguimiento de 8 contaminantes emergentes, puesto que su concentración era suficiente para poder ser cuantificada. De esta forma, se observaron degradaciones de claritromicina 26% a las 3 horas del proceso de oxidación, así como descenso de concentración de cafeína del 98%. En el último punto de muestreo (6 horas), no se observaron diferencias significativas en la concentración de los contaminantes, a excepción de claritromicina y enrofloxacin, y además, los contaminantes emergentes que presentaban una mayor concentración inicial, concretamente el acetaminofeno (0.81 µg/L) y cafeína (1.51 µg/L) llegan a final del tratamiento a concentraciones inferiores al límite de detección (Figura 5.1.6.1).

El grado de mineralización también fue evaluado durante el tratamiento (Figura 5.1.6.2), donde se aprecia un descenso inicial del carbono orgánico disuelto (35 a 15 mg C/L) estabilizándose entorno a valores de  $t_{30W}=100$  min, ya que podrían haberse formado intermedios de reacción resistentes a la oxidación fotocatalítica (Malato S. y col. 2009).

Por otra parte, el contenido en nitrógeno total, no experimenta ninguna variación de su concentración (Figura 5.1.6.2) probablemente debido a la formación de compuestos nitrogenados orgánicos o inorgánicos (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) que permanecen en el

efluente por lo que se descarta la formación masiva de compuestos nitrogenados volátiles.

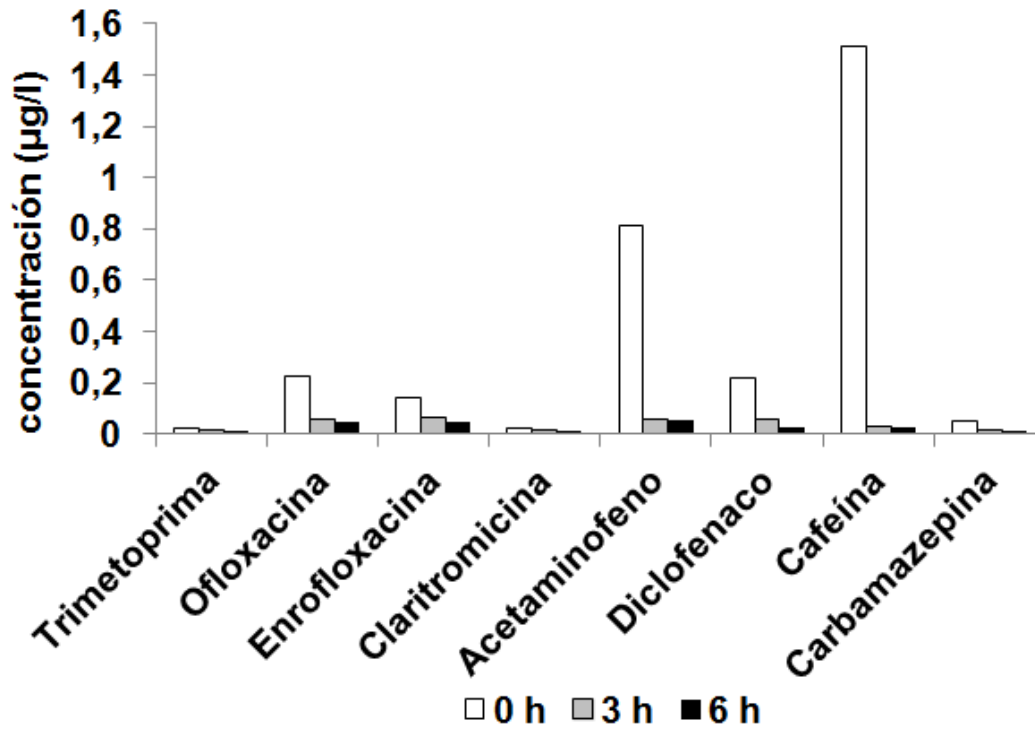


Figura 5.1.6.1: Concentración de 8 contaminantes emergentes en el tratamiento de fotocatalisis heterogénea en aguas reales de EDAR ( $\text{TiO}_2$  0.2 g/L)

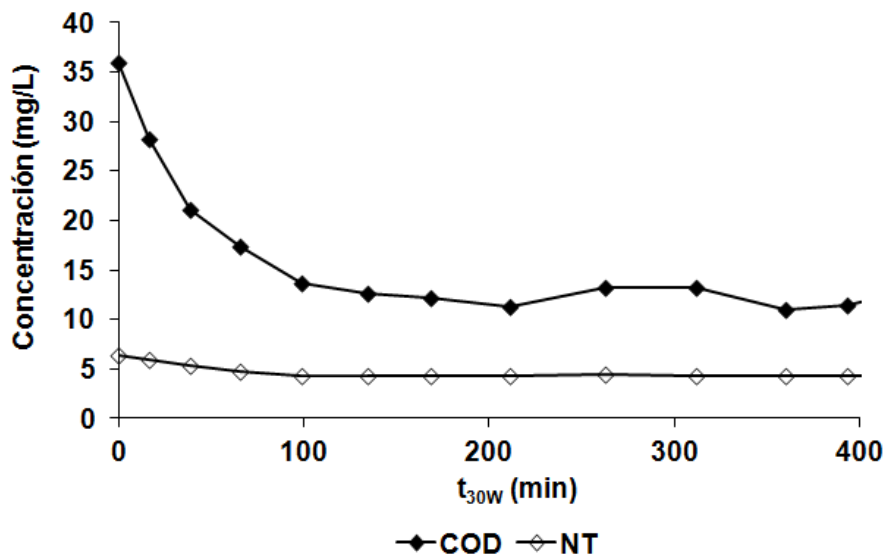


Figura 5.1.6.2: Valores de carbono orgánico disuelto (COD) y nitrógeno total (NT) en función del tiempo normalizado de irradiación ( $t_{30W}$ ) durante el tratamiento con  $\text{TiO}_2$  en aguas reales de EDAR (0.2 g/L)

Aplicación de fotocátalisis heterogénea para la desinfección de efluentes

Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) en medio neutro fueron evaluados desde el punto de vista de la desinfección. Se trató agua procedente de una etapa previa a la desinfección con lámparas UV, para de esta forma, analizar la efectividad de estos tratamientos en la eliminación de coliformes fecales.

En la aplicación de procesos de fotocátalisis heterogénea se utilizaron concentraciones 0.2 y 0.5 g/L de  $\text{TiO}_2$ , además del tratamiento de fotólisis como ensayo control. Las unidades más habituales de expresar la concentración de bacterias es ufc (unidades formadoras de colonias)/mL; sin embargo, para normalizar los datos iniciales se recurrió a expresar los valores en términos de concentración relativa ((ufc/mL)/(ufc iniciales/mL)).

Los análisis y recuentos realizados en placa petri revelaron porcentajes elevados de desinfección utilizando 0.5 g/L de  $\text{TiO}_2$  (99% en 60 minutos), mientras que para llegar a este mismo resultado con 0.2 g/L de  $\text{TiO}_2$  se necesitaron 100 minutos, y la irradiación directa sin adición de fotocatalizador duplica el tiempo de tratamiento a 200 minutos (Figura 5.1.6.3). Por lo tanto, podemos afirmar que los procesos de fotocátalisis solar con dióxido de titanio presentan una elevada efectividad en la desinfección de efluentes residuales.

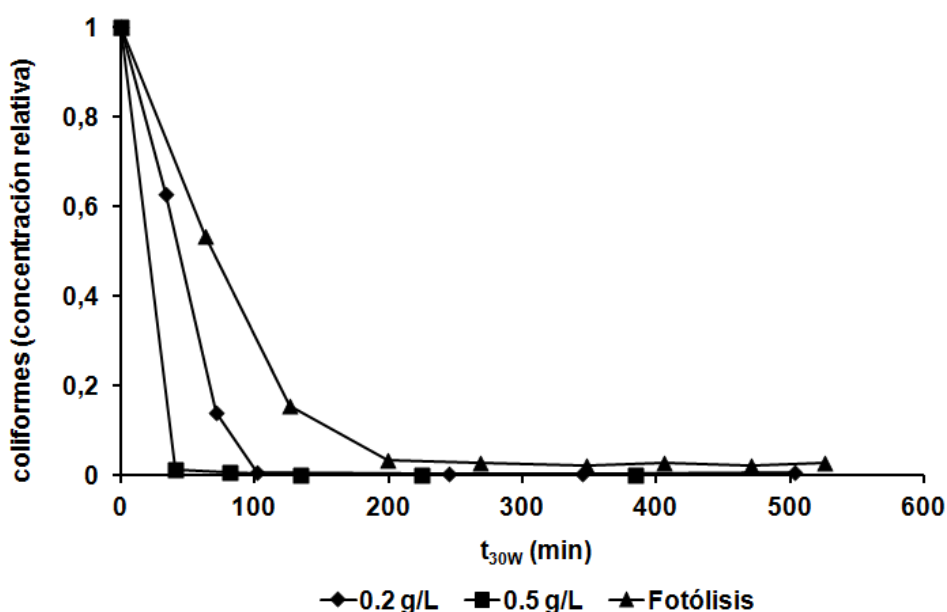


Figura 5.1.6.3: Eliminación de coliformes fecales del agua de salida de decantador secundario. Concentración relativa de coliformes frente al tiempo normalizado de irradiación ( $t_{30W}$ ) durante el tratamiento en ausencia de fotocatalizador (fotólisis) y con  $\text{TiO}_2$  (0.2 y 0.5 g/L)



- **Foto-Fenton a pH neutro para la eliminación de contaminantes emergentes presentes en el agua de salida de EDAR**

Los procesos foto-Fenton a pH neutro aplicados al agua de salida de decantador secundario fueron realizados mediante la dosificación paulatina de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante el tratamiento, manteniendo constante la concentración de ambos reactivos a 5 mg/L.

El procedimiento de análisis por HPLC-MS detectó la presencia de 3 contaminantes emergentes (ofloxacina, diclofenaco y carbamazepina), mientras que el resto de compuestos que eran objeto de estudio se encontraban por debajo del límite de detección ( $< 0.05 \mu\text{g/L}$ ).

Los valores de concentración inicial son los que mayor desviación presentan debido a la variabilidad en la composición del efluente. El seguimiento de los valores de concentración de ofloxacina muestran un descenso progresivo durante el proceso de oxidación, puesto que parte de valores de  $0.71 \mu\text{g/L}$  hasta llegar a  $0.15 \mu\text{g/L}$  en 210 minutos de exposición. Por otra parte, el diclofenaco parte de concentraciones bajas ( $0.28 \mu\text{g/L}$ ) llegando al final del tratamiento al límite de detección ( $< 0.05 \mu\text{g/L}$ ). En cambio, la carbamazepina presenta una elevada resistencia a la oxidación, puesto que no se producen cambios significativos en el valor de la concentración durante el tratamiento ( $0.2 \mu\text{g/L}$ ) (Figura 5.1.6.4). En términos globales, podemos concluir que la aplicación del proceso foto-Fenton a pH neutro, manteniendo constantes, bajas concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno, se muestra eficaz para la eliminación de los contaminantes emergentes.

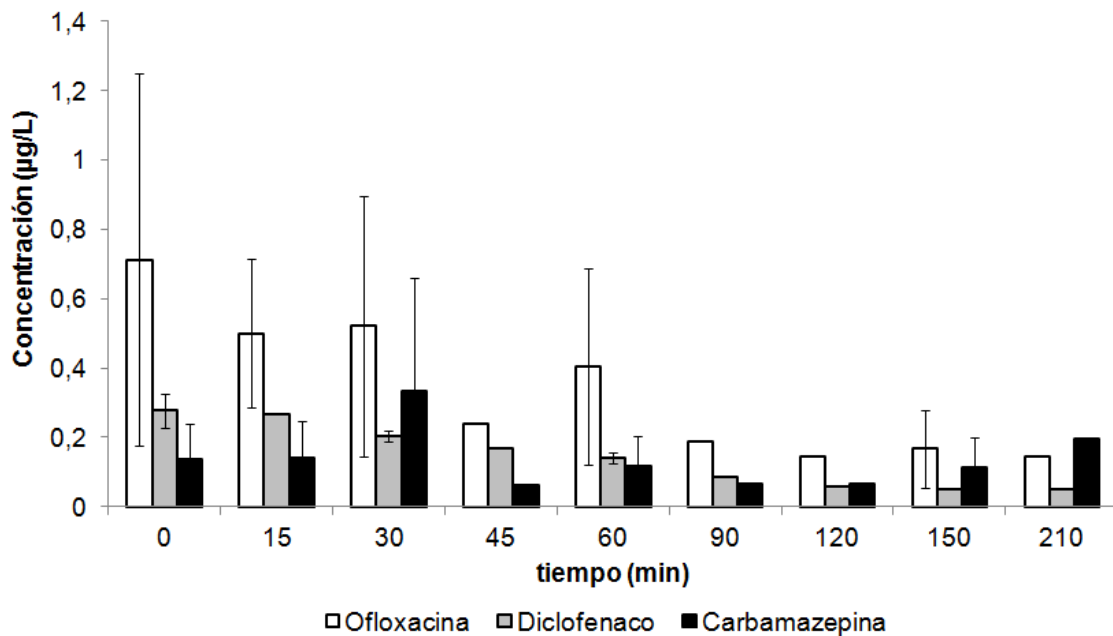


Figura 5.1.6.4: Concentración promedio y desviación estándar de los contaminantes emergentes detectados en función del tiempo en un proceso foto-Fenton a pH neutro. Tratamiento en EDAR

En los resultados de carbono orgánico disuelto obtenidos en los diferentes puntos de muestreo no se observaron variaciones significativas respecto al punto de partida, y por lo tanto, no se detectó mineralización alguna.

#### Aplicación de procesos foto-Fenton a pH neutro para la desinfección de efluentes

El análisis microbiológico realizado al efluente tratado por el proceso foto-Fenton a pH neutro demostró su efectividad en cuanto a la eliminación de coliformes fecales. La concentración de *Escherichia coli* durante el tratamiento desciende rápidamente, no detectándose la presencia de estas bacterias a los 53 minutos de  $t_{30w}$  (Figura 5.1.6.5).

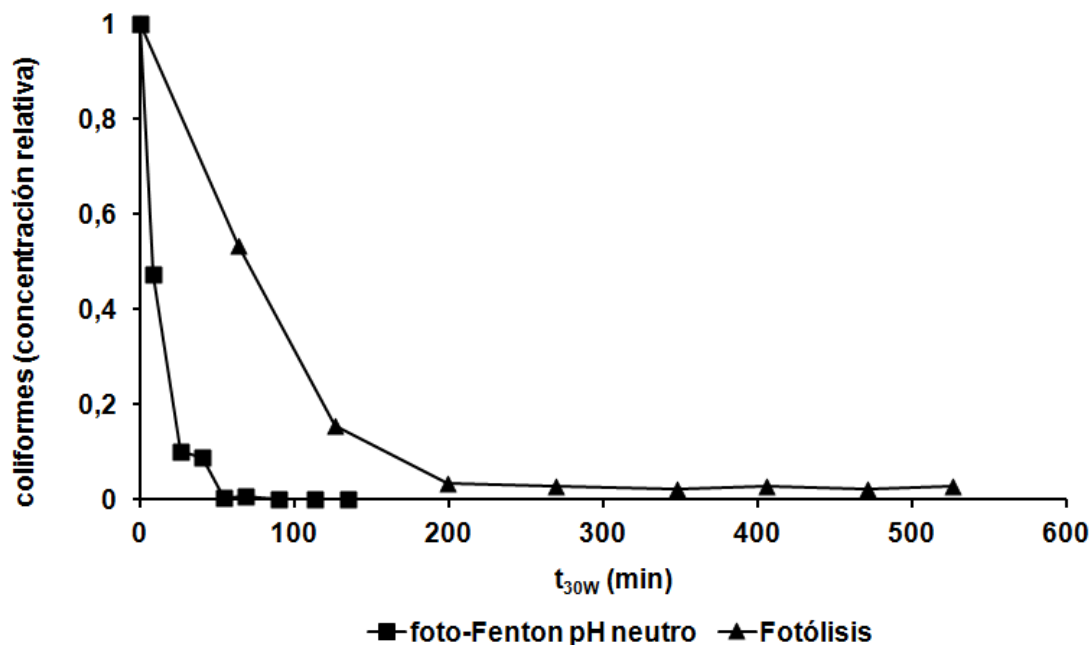


Figura 5.1.6.5: Eliminación de coliformes fecales del agua de salida de decantador secundario. Concentración relativa de coliformes frente al tiempo normalizado de irradiación ( $t_{30W}$ ) durante el tratamiento de fotólisis y en el proceso foto-Fenton a pH neutro

### 5.1.7. ESTUDIO DEL POSIBLE MECANISMO DE REACCIÓN

Puesto que hemos determinado que el proceso foto-Fenton en medio neutro se muestra viable para tratar aguas de salida de EDAR, y que la presencia de ácidos húmicos favorece la degradación de los contaminantes presentes en determinadas concentraciones, se consideró conveniente estudiar el mecanismo de reacción por el que este proceso transcurre a pH neutro comparándolo con los resultados a pH ácido. Es bien conocido que a pH ácido la especie reactiva mayoritaria es el radical hidroxilo, pero el papel que esta especie desempeña cuando trabajamos en pH neutro no ha sido bien determinada. Para intentar elucidarlo, se realizaron estudios de degradación individuales (amoxicilina y cafeína 50 mg/L) en presencia/ausencia tert-butanol (conocido scavenger de los radicales hidroxilo). Se realizaron 7 ensayos de degradación de 2 de los CE estudiados: amoxicilina y cafeína (50 mg/L), la fotólisis, la degradación a pH ácido con y sin ter-butanol; a pH neutro, con y sin ter-butanol y a pH neutro con adición de ácidos húmicos, con y sin ter-butanol. Los resultados se muestran en las gráficas 5.1.7.1.

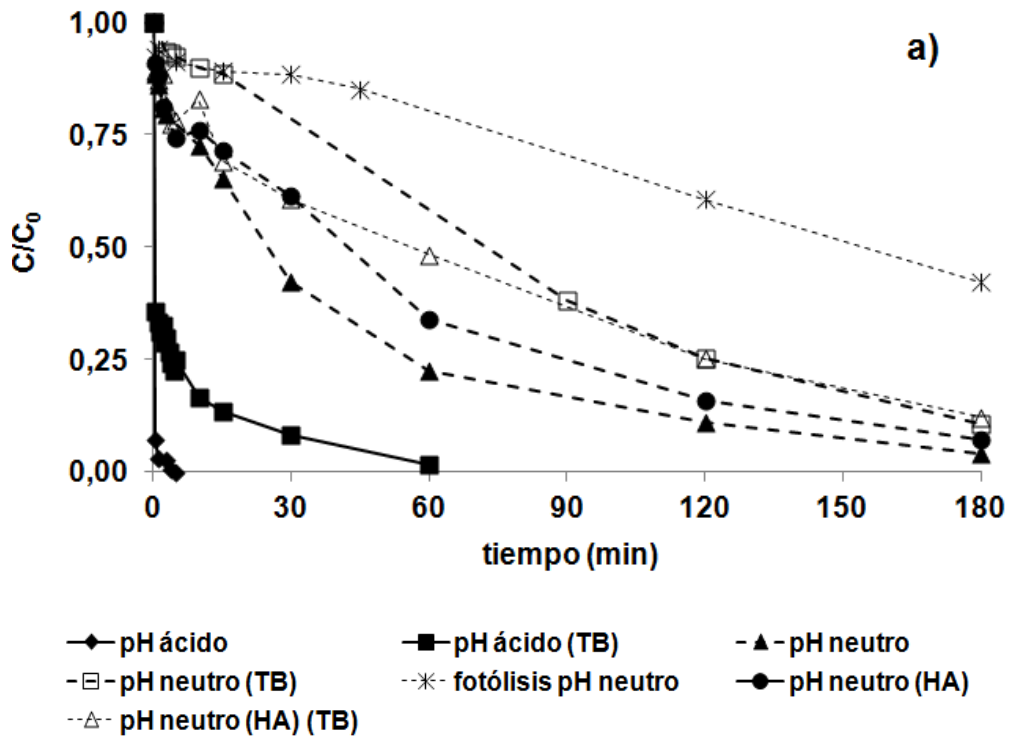


Figura 5.1.7.1 a: Concentración relativa de contaminante en función del tiempo. Ácidos húmicos (HA 10 mg/L), Tert-butanol (TB 0.01 M). Amoxicilina 50 mg/L,  $Fe^{2+}$  5 mg/L,  $H_2O_2$  209 mg/L, HA 10 mg/L

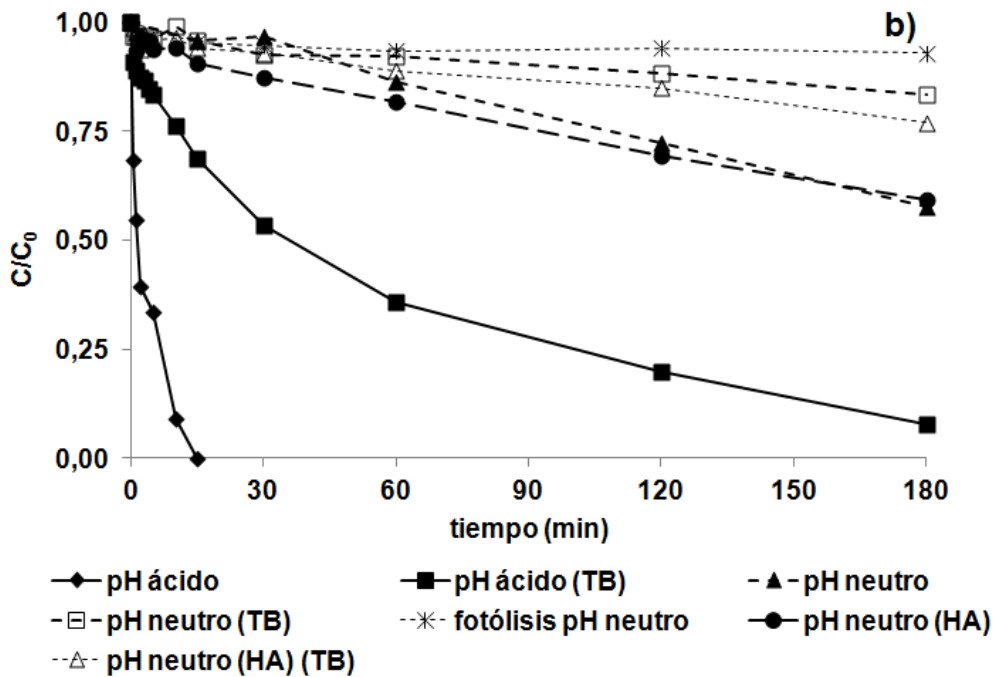


Figura 5.1.7.1 b: Concentración relativa de contaminante en función del tiempo. Ácidos húmicos (HA 10 mg/L), Tert-butanol (TB 0.01 M). Cafeína 50 mg/L,  $Fe^{2+}$  5 mg/L y  $H_2O_2$  247 mg/L, HA 10 mg/L

En los experimentos de fotólisis de la amoxicilina (Figura 5.1.7.1 a) se observa que se consiguió eliminar el 50% del contaminante al final del ensayo. Además, los tratamientos realizados a pH neutro presentan una tendencia cinética muy similar, ya que al final se llega al 90% de degradación en 180 minutos. Sin embargo, en condiciones óptimas (pH ácido) la velocidad de eliminación es muy elevada, puesto que se consigue degradar completamente el compuesto en 5 y 60 minutos en ausencia/presencia de tert-butanol respectivamente.

Por otra parte, en el estudio de la cafeína (Figura 5.1.7.1.b) la irradiación directa no produce ningún cambio significativo en la concentración, mientras que se observa una menor reactividad en los procesos a pH neutro con una degradación de 40%, donde el scavenger (TB) consigue reducir este porcentaje a 20%. En cambio a pH ácido la presencia de TB reduce considerablemente la velocidad de degradación.

La concentración relativa ( $C/C_0$ ) determinada durante los experimentos para cada uno de los contaminantes emergentes fue de utilidad para determinar las constantes cinéticas ( $k$ ) de degradación según la ecuación (ec. 5.1.7) suponiendo que se ajuste a una cinética de pseudo primer orden, donde la constante se corresponde con la pendiente de la recta mediante ajuste lineal. Como cabría esperar los valores más elevados de constantes cinéticas se presentan a pH ácido (condiciones óptimas) y la presencia de TB reduce considerablemente su valor, siendo el mecanismo mayoritario a través del radical hidroxilo. Sin embargo, en condiciones próximas a la neutralidad esta reducción se produce en menor proporción (Tabla 5.1.7.1.).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t \quad (\text{ec. 5.1.7})$$

	AMOXICILINA	CAFEÍNA
Tratamiento	k (min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )
pH ácido	1,2811	0,4497
pH ácido con TB	0,0524	0,0182
pH neutro	0,0174	0,0027
pH neutro con TB	0,012	0,0011
pH neutro HA	0,0141	0,0027
pH neutro HA con TB	0,0108	0,0018

Tabla 5.1.7.1: Constantes cinéticas de pseudo primer orden. Ácidos húmicos (HA), Tert-butanol (TB)

Para poder apreciar mejor estas diferencias a partir de los valores de k obtenidos, se estudió la relación de las constantes en presencia (k) /ausencia (k<sub>0</sub>) de tert-butanol para cada tratamiento realizado (Tabla 5.1.7.2).

	AMOXICILINA	CAFEÍNA
Tratamiento	k/k <sub>0</sub>	k/k <sub>0</sub>
pH ácido	0,04	0,04
pH neutro	0,69	0,41
pH neutro HA	0,77	0,67

Tabla 5.1.7.2: Relación de constantes cinéticas de pseudo primer orden. Ácidos húmicos (HA), Tert-butanol (TB), k (TB), k<sub>0</sub> (sin TB)

Los resultados que se obtuvieron ratificaron que en medio ácido el mecanismo de degradación mayoritario transcurre a través de radical hidroxilo, puesto que se produce una reducción de la velocidad de degradación próxima al 100% en ambos casos. Sin embargo, en medio neutro (presencia/ausencia HA) la reducción es menor, ya que la relación de constantes es mayor. Por todo ello, en medio neutro deben estar interviniendo otras especies reactivas en el proceso, distintas al radical hidroxilo, como por ejemplo, especies ferrilo.

## 5.2. ELIMINACIÓN DE LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA (*Dreissena polymorpha*)

### 5.2.1. ESTUDIOS PRELIMINARES PARA LA UTILIZACIÓN DEL PROCESO FOTO-FENTON A pH NEUTRO

#### 5.2.1.1. QUÍMICA DEL HIERRO A pH NEUTRO

Las muestras de agua procedentes de los embalses de Ribarroja (Tarragona), Sobrón (Burgos) y Mequinenza (Zaragoza) fueron caracterizadas, y sus valores promedio de los parámetros estudiados se presentan a continuación:

- pH = 6.76
- Conductividad = 1405  $\mu\text{S/cm}$
- Carbono Orgánico Disuelto (COD) = 76.1 mg C/L
- Carbono Orgánico Total (COT) = 108.7 mg C/L

Por otra parte, hay que tener en cuenta que las condiciones óptimas de los procesos foto-Fenton requieren medios ácidos (por lo que hace inviable su aplicación en aguas naturales), ya que las especies férricas ( $\text{Fe}^{3+}$ ) al incrementarse el pH pueden llegar a formar óxidos férricos (Pignatello J.J. y col. 2006). Por ello, se estudió la concentración de hierro en función del pH, donde al incrementarse la alcalinidad del medio disminuye la concentración de hierro presente (Figura 5.2.1.1.1).

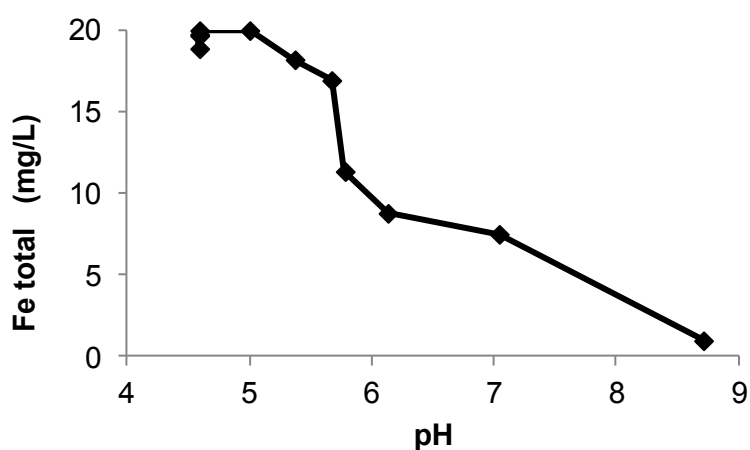


Figura 5.2.1.1.1: Concentración de hierro total en función del pH

La adición de sales ferrosas y férricas en aguas inicialmente pudo observarse que a las 3 horas sigue existiendo cantidades superiores a 1 mg/L de  $\text{Fe}^{3+}$  y 4mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 5.2.1.1.2), así como la variación del pH durante el tiempo, donde las especies de  $\text{Fe}^{3+}$  presenta más acidez (pH=3), mientras que las especies ferrosas se mantienen entorno a pH=5 (Figura 5.2.1.1.3).

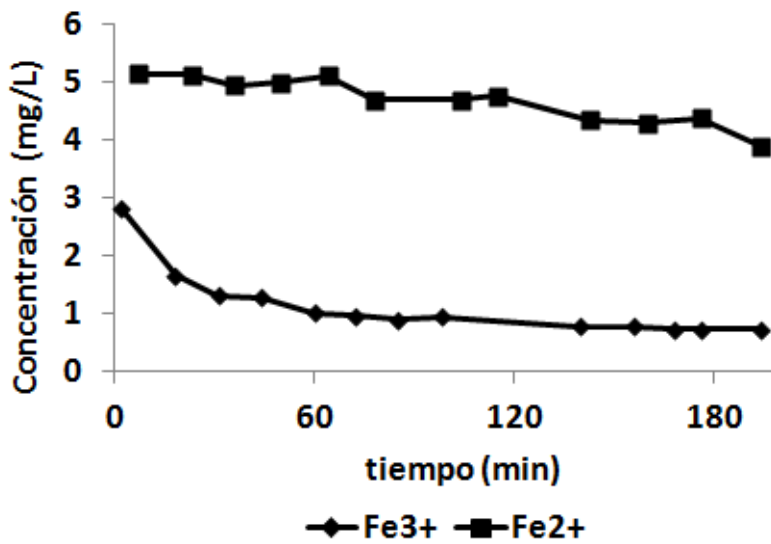


Figura 5.2.1.1.2: Concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  (pH = 4.8-5.4) y  $\text{Fe}^{3+}$  a pH=3.4 en función del tiempo

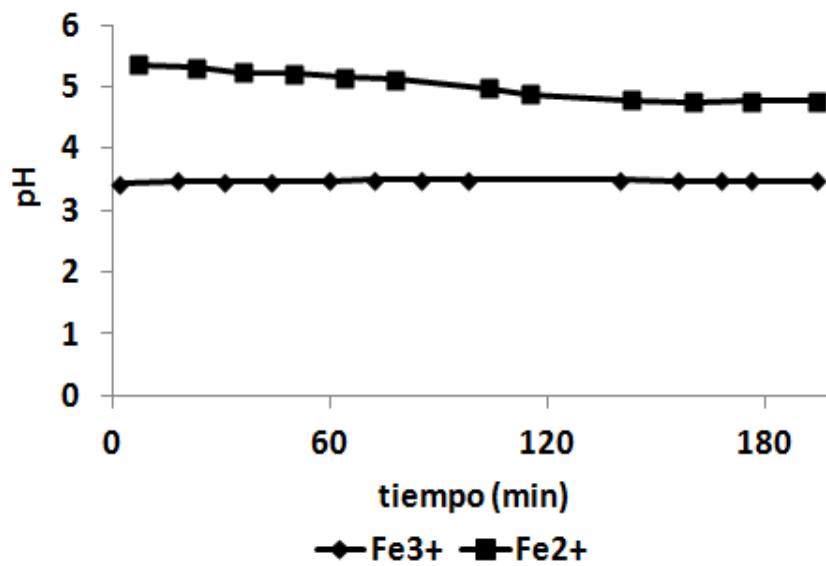


Figura 5.2.1.1.3: Variación de pH en función del tiempo en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$



### 5.2.1.2. QUÍMICA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO A pH NEUTRO

Puesto que los tratamientos foto-Fenton a pH neutro implican la utilización de peróxido de hidrógeno, se decidió estudiar la velocidad de desaparición de este oxidante en una matriz acuosa muy similar al agua del río Ebro, procedente de una balsa de riego cuya caracterización se muestra en la Tabla 5.2.1.2.1. Se realizó una recta de calibrado 1-10 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la matriz acuosa seleccionada (Figura 5.2.1.2.1), aplicando el método espectrofotométrico con TiOSO<sub>4</sub> (oxisulfato de titanio).

pH	Conductividad (mS/cm)	COD (mg C/L)	TC (mg C/L)	IC (mg C/L)	TN (mg N/L)
8,9	4,0	43,4	157,4	114,0	2,3

Tabla 5.2.1.2.1: Caracterización del agua de regadío. pH, conductividad, Carbono Orgánico Disuelto (COD), Carbono Total (TC), Carbono Inorgánico (IC) y Nitrógeno Total (TN)

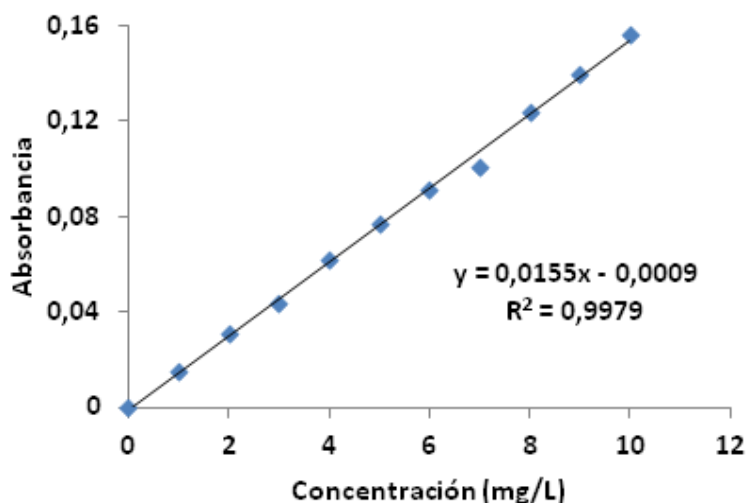


Figura 5.2.1.2.1: Recta de calibrado. Absorbancia frente a concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### Determinación de la velocidad de desaparición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oscuridad (pH neutro).

Para la realización de este estudio, se añadieron 5 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 250 mL de agua de regadío, donde se tomaron muestras periódicamente (durante 5 horas) para cuantificar el peróxido de hidrógeno presente. Los valores de absorbancia obtenidos fueron utilizados en la recta de calibrado para obtener la concentración en mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L (Tabla 5.2.1.2.2). De esta forma, se determinó la concentración relativa en cada punto del ensayo, en cuya representación se observa el descenso de concentración durante el experimento (Figura 5.2.1.2.2).

tiempo (min)	Absorbancia (410 nm)	Concentración (mg/L)	C/C <sub>0</sub>
0	0,089	5,81	1,00
5	0,083	5,42	0,93
10	0,082	5,36	0,92
15	0,081	5,29	0,91
30	0,072	4,71	0,81
45	0,067	4,39	0,76
60	0,061	4,00	0,69
120	0,045	2,97	0,51
180	0,028	1,88	0,32
240	0,02	1,36	0,23
270	0,016	1,10	0,19
300	0,016	1,10	0,19

Tabla 5.2.1.2.2: Datos experimentales y cálculo de la concentración relativa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oscuridad

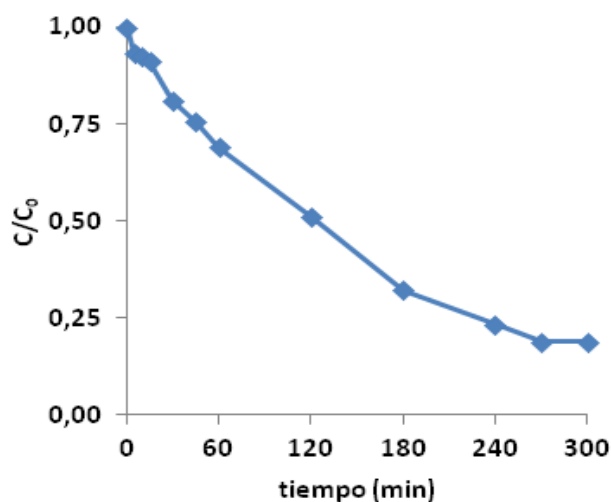


Figura 5.2.1.2.2: Variación de la concentración relativa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función del tiempo en oscuridad

#### Determinación de la velocidad de desaparición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un proceso Fenton (pH neutro).

En este caso, también se añadieron 5 mg/L de Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 250 mL de agua de regadío, de donde se tomaron muestras (durante 5 horas) para cuantificar el peróxido de hidrógeno presente. Los valores de absorbancia obtenidos fueron utilizados en la recta de calibrado para obtener la concentración en mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L (Tabla 5.2.1.2.3). Posteriormente, se determinó la concentración relativa en cada punto del ensayo, en cuya representación se observa el descenso de concentración durante el experimento (Figura 5.2.1.2.3).

tiempo (min)	Abs(410 nm)	Concentración (mg/L)	C/C <sub>0</sub>
0	0,085	5,55	1,00
5	0,082	5,36	0,97
10	0,08	5,23	0,94
15	0,078	5,10	0,92
30	0,072	4,71	0,85
45	0,067	4,39	0,79
60	0,066	4,33	0,78
90	0,056	3,68	0,66
120	0,041	2,71	0,49
180	0,038	2,52	0,45
240	0,021	1,42	0,26
300	0,013	0,91	0,16
360	0,012	0,84	0,15

Tabla 5.2.1.2.3: Datos experimentales y cálculo de la concentración relativa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en proceso Fenton

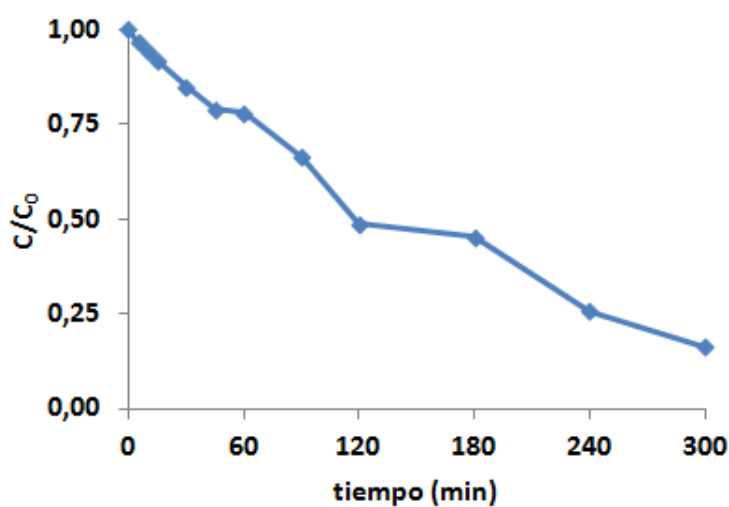


Figura 5.2.1.2.3: Variación de la concentración relativa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función del tiempo en proceso Fenton

Aunque la bajada de concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es superior al 88% a los 300 minutos sigue quedando una cantidad de peróxido de hidrógeno residual que podría intervenir en la oxidación de la larva.

Determinación de la velocidad de desaparición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en un proceso foto-Fenton (pH neutro).

En este estudio que implica la utilización de radiación solar, se añadieron 5 mg/L tanto de Fe<sup>2+</sup> como de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 250 mL de agua de regadío en simulador solar, y se tomaron muestras periódicamente (durante 5 horas) para cuantificar el peróxido de hidrógeno presente. Los valores de absorbancia obtenidos fueron utilizados en la recta de calibrado para obtener la concentración en mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /L (Tabla 5.2.1.2.4). Por lo tanto, se pudo determinar la concentración relativa en cada punto de muestreo de dicho ensayo, donde el 20% del peróxido de hidrógeno añadido permanece en la disolución (Figura 5.2.1.2.4).

tiempo (min)	Abs(410 nm)	Concentración (mg/L)	C/C <sub>0</sub>
0	0,089	5,81	1,00
5	0,085	5,55	0,96
10	0,081	5,29	0,91
15	0,077	5,04	0,87
30	0,070	4,58	0,79
45	0,060	3,94	0,68
60	0,050	3,29	0,57
133	0,035	2,33	0,40
180	0,026	1,75	0,30
240	0,017	1,17	0,20
300	0,010	0,71	0,12

Tabla 5.2.1.2.4: Datos experimentales y cálculo de la concentración relativa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en proceso foto-Fenton

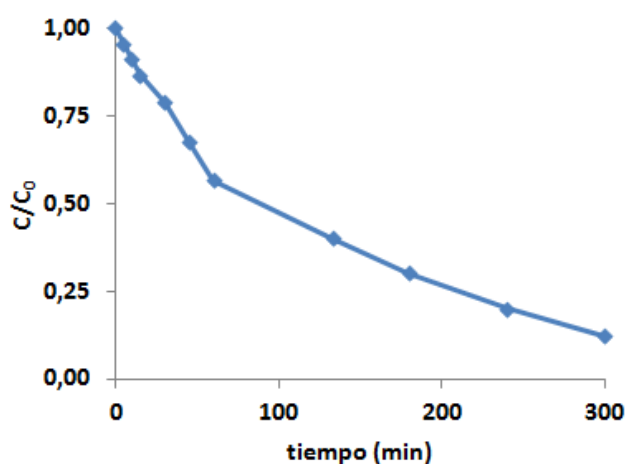


Figura 5.2.1.2.4: Variación de la concentración relativa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función del tiempo en proceso foto-Fenton

### 5.2.2. IDENTIFICACIÓN Y EVALUACIÓN DE LAS LARVAS DE MEJILLÓN CEBRA (*Dreissena polymorpha*)

La técnica analítica utilizada para la identificación de las larvas de mejillón cebra fue microscopio óptico de luz polarizada. Las primeras muestras estudiadas fueron larvas fijadas en formol, donde el contraste de fases permitió observar la “cruz de malta” característica de esta especie (Figura 5.2.2.1).



Figura 5.2.2.1: Micrografía de una larva de mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*)

La utilización del microscopio óptico permitió observar la morfología de una larva viva antes de aplicar los tratamientos (Figura 5.2.2.2), y posteriormente, se observó el daño estructural que sufre la larva, ya que queda destruida la membrana exterior y consecuentemente se produce la muerte de la larva (Figura 5.2.2.3).

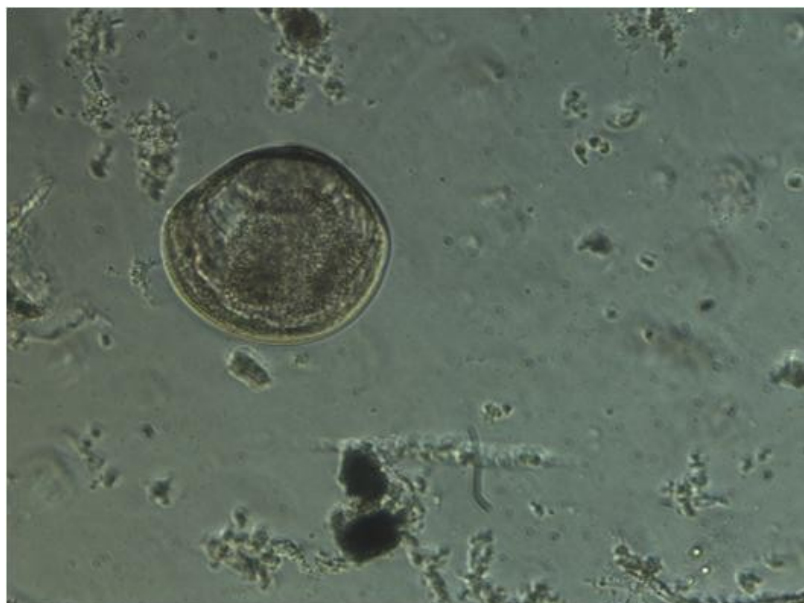


Figura 5.2.2.2: Micrografía de una larva de mejillón cebra viva

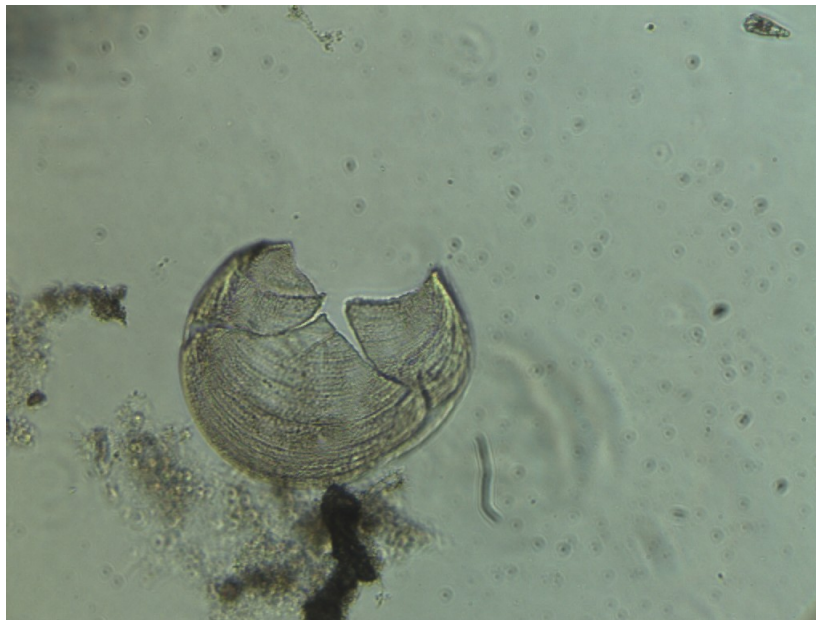


Figura 5.2.2.3: Micrografía de una larva de mejillón cebra destruida

### **5.2.3. TRATAMIENTOS: ESCALA LABORATORIO**

En primer lugar, y teniendo en cuenta que no existen investigaciones previas de eliminación de organismos de estos tamaños mediante aplicación de procesos fotocatalíticos, se investigó la sensibilidad de las larvas frente a procesos fotooxidativos a escala de laboratorio (volumen a tratar 100 mL), para ello se ensayaron diferentes reacciones en luz solar y oscuridad y con adición de oxidantes como el peróxido de hidrógeno o el ácido peracético.

Los primeros tratamientos que se realizaron para la destrucción de larvas fueron por tanto los que se enumeran en el siguiente listado:

- Fotólisis directa (radiación solar).
- Fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$  (0.1 g/L).
- Fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$  (0.2 g/L).
- Fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$  (0.5 g/L).
- Tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en oscuridad.
- Tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y radiación solar.
- Proceso Fenton a pH neutro.
- Tratamiento con ácido peracético.
- Tratamiento con ácido peracético y radiación solar.

- Tratamiento con ácido peracético y  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Tratamiento con ácido peracético,  $\text{Fe}^{2+}$  y radiación solar.
- Proceso foto-Fenton a pH neutro.

### Tratamiento de fotólisis directa

En el tratamiento de fotólisis directa en simulador solar, se realizaron recuentos de larvas/mL para los tiempos 0, 30, 60, 90 y 120 minutos, donde se observó una eliminación de larvas del 25% al final del tratamiento (Figura 5.2.3.1), cosa que no ocurre cuando éstas permanecen en la oscuridad. Este primer resultado ya indicaba una sensibilidad de las larvas a exposiciones intensas a radiaciones.

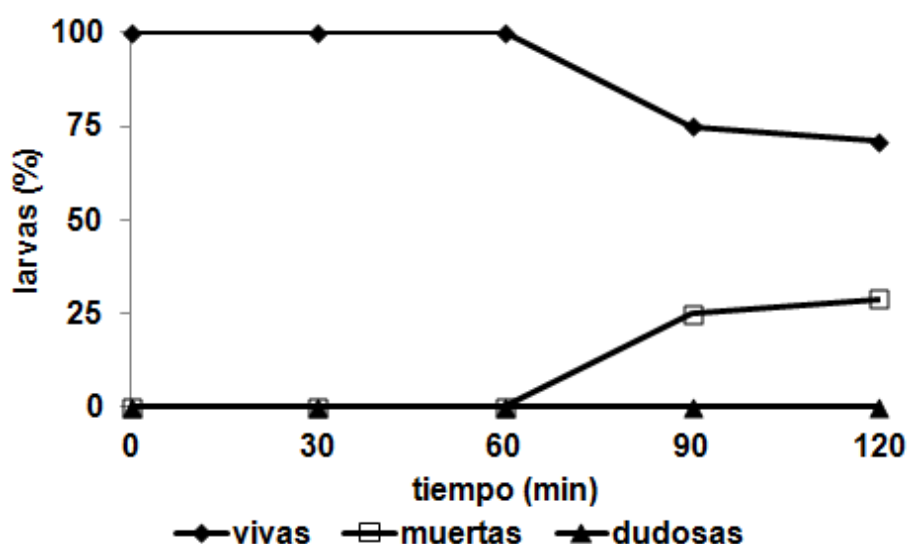


Figura 5.2.3.1: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento de fotólisis directa en simulador solar

### Fotocatálisis con $\text{TiO}_2$ (0.1 g/L)

En los tratamientos iniciales por fotocatalisis heterogénea se decidió partir de una concentración de 0.1 g/L de  $\text{TiO}_2$ , ya que estas concentraciones de fotocatalizador se han utilizado en tratamientos de desinfección (Benabbou A.K. y col. 2007, Marugán J. y col. 2010, Van Grieken R. y col. 2009, Van Grieken R. y col. 2010). El recuento periódico de larvas determinó una eliminación de 40% de larvas en la primera hora, mientras que posteriormente no se observaron cambios significativos en los recuentos realizados (Figura 5.2.3.2).

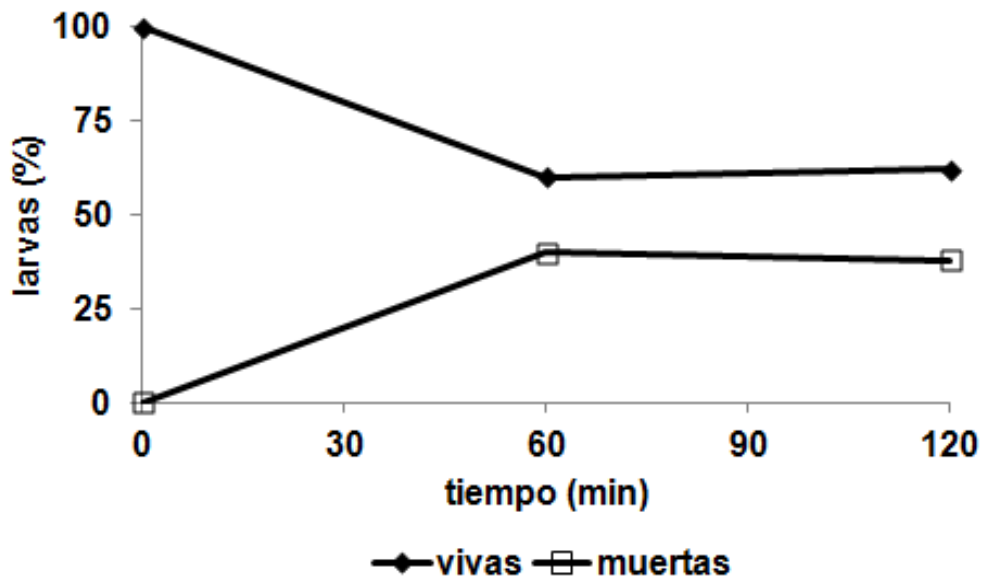


Figura 5.2.3.2: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con  $\text{TiO}_2$  (0.1 g/L) y radiación solar

#### Fotocatálisis con $\text{TiO}_2$ (0.2 g/L)

Se investigó el efecto que tendría sobre las larvas duplicar la cantidad de fotocatalizador heterogéneo, por tanto la concentración de  $\text{TiO}_2$  se aumentó a 0.2 g/L observando que el porcentaje de eliminación de larvas llegó al 50% la primera hora, y a diferencia con el caso anterior, en el segundo periodo del tratamiento, la degradación prosigue y se incrementa hasta 60% (Figura 5.2.3.3).

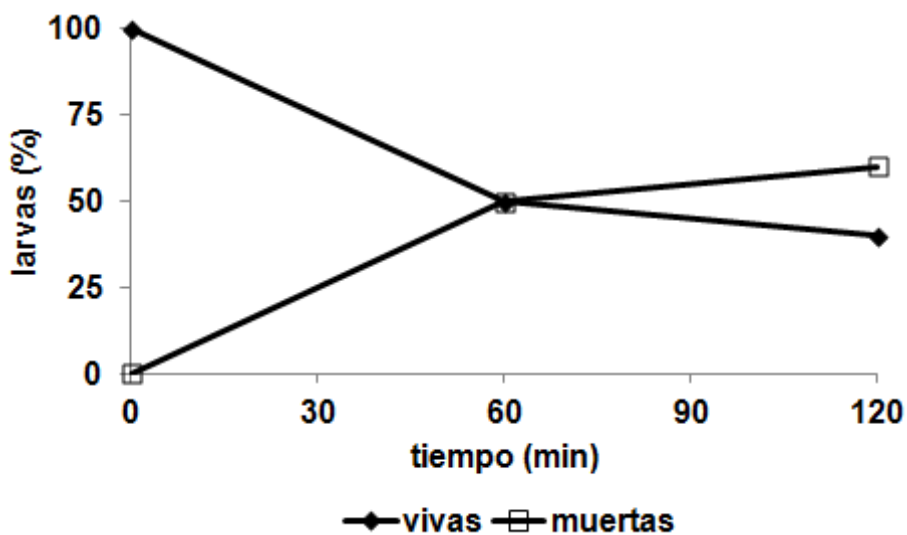


Figura 5.2.3.3: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con  $\text{TiO}_2$  (0.2 g/L) y radiación solar



### Fotocatálisis con $\text{TiO}_2$ (0.5 g/L)

Para determinar la cantidad más adecuada de fotocatalizador, se realizó un tercer ensayo, aumentando la cantidad de dióxido de titanio, esta vez se trabajó con 0.5 g/L y se observaron resultados muy similares al caso anterior (60 % de larvas muertas en 120 minutos) (Figura 5.2.3.4). por lo que se determina que dosificaciones superiores a 0,2 g/L de  $\text{TiO}_2$ , no consiguen aumentar el número de larvas muertas, probablemente debido por una parte a que al aumentar la cantidad de sólido en disolución se genera un efecto de dispersión de la luz y por otra que si generamos un exceso de especies reactivas, éstas van a recombinarse, impidiendo por tanto que aumente la eficiencia del proceso.

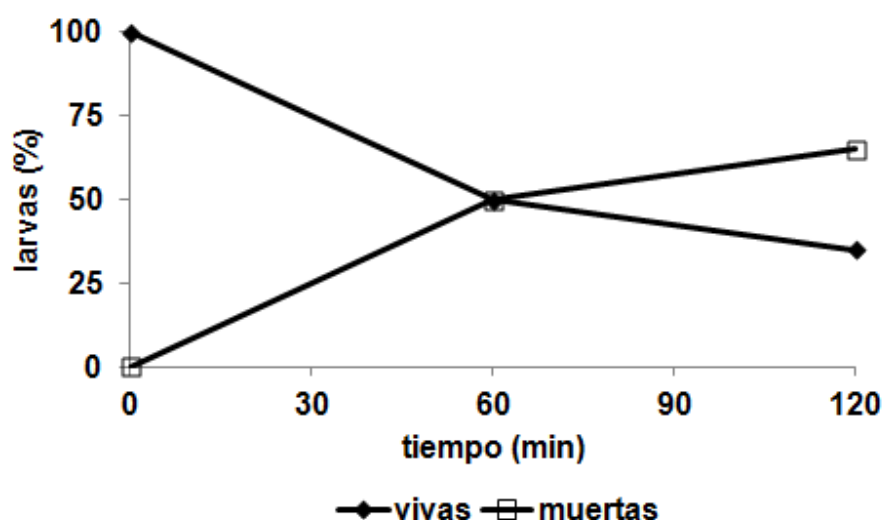


Figura 5.2.3.4: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con  $\text{TiO}_2$  (0.5 g/L) y radiación solar

### Comparativa de tratamientos con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

El objetivo de este estudio fue determinar la concentración óptima de fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ) en los diferentes tratamientos realizados. En primer lugar, se estableció el ensayo de control (fotólisis) donde el porcentaje de larvas vivas fue de 75% al final del tratamiento. En cambio, al trabajar con 0.1 g/L de  $\text{TiO}_2$  el porcentaje disminuye ligeramente, sin embargo, al incrementar la concentración a 0.2 y 0.5 g/L el porcentaje de larvas vivas disminuye por debajo del 50% siendo muy similares los resultados obtenidos en estos casos (Figura 5.2.3.5). Teniendo en cuenta estos resultados, queda establecida la concentración óptima en 0.2 g/L.

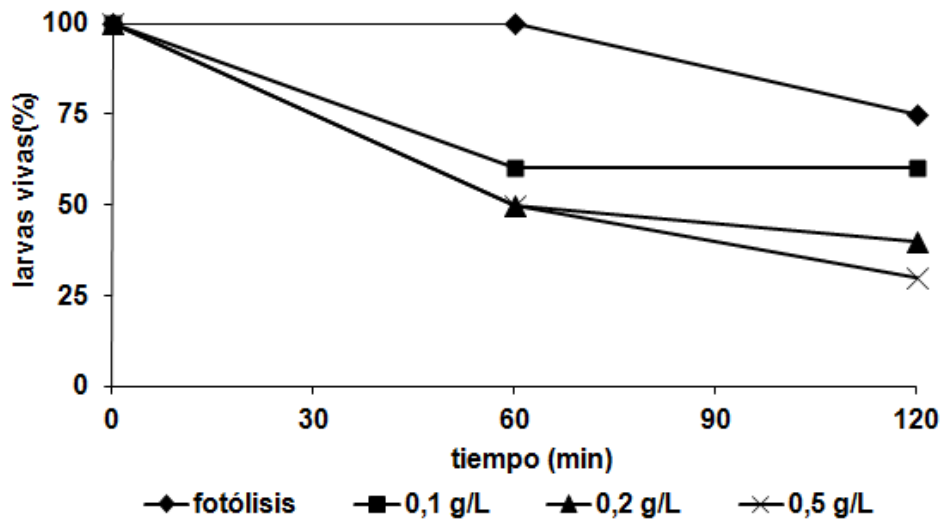


Figura 5.2.3.5: Comparativa de los tratamientos con  $\text{TiO}_2$  (0.1, 0.2 y 0.5 g/L) en cuanto al descenso de larvas vivas durante 2 horas de tratamiento

#### Tratamiento con $\text{H}_2\text{O}_2$ en oscuridad

La adición de peróxido de hidrógeno (10 mM) es un tratamiento estudiado por otros autores en la eliminación de las larvas del mejillón cebrá (Fraleigh P.C. y col. 1991, Van Benschoten J.E. y col. 1993) y de hecho uno de los aplicados por los agricultores de la confederación hidrográfica del Ebro, aunque de forma incontrolada y sin dosificaciones establecidas. Este tratamiento se ensayó en ausencia de luz durante 2 horas, con un recuento periodo de larvas vivas y muertas. En este caso, la eliminación de larvas se inicia a tiempos cortos, en comparación con el tratamiento de fotólisis, sin embargo, al final del tratamiento se llega a porcentajes de larvas muertas muy similar, aproximadamente 25 % (Figura 5.2.3.6).

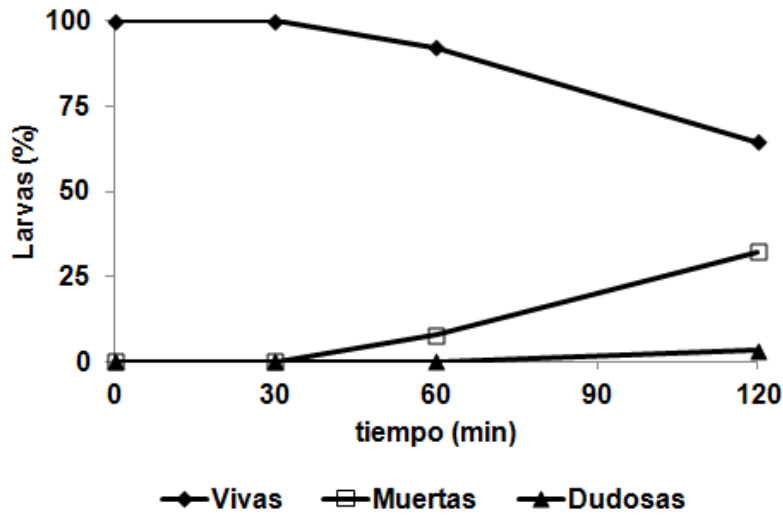


Figura 5.2.3.6: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con peróxido de hidrógeno oscuridad (10 mM)

#### Tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y radiación solar

La combinación de peróxido de hidrógeno y radiación solar, no produce cambios significativos con respecto al tratamiento con peróxido en oscuridad en el tratamiento de larvas de mejillón cebra, ya que los porcentajes de eliminación de larvas se encuentran aproximadamente en 25% en ambos casos (Figura 5.2.3.7).

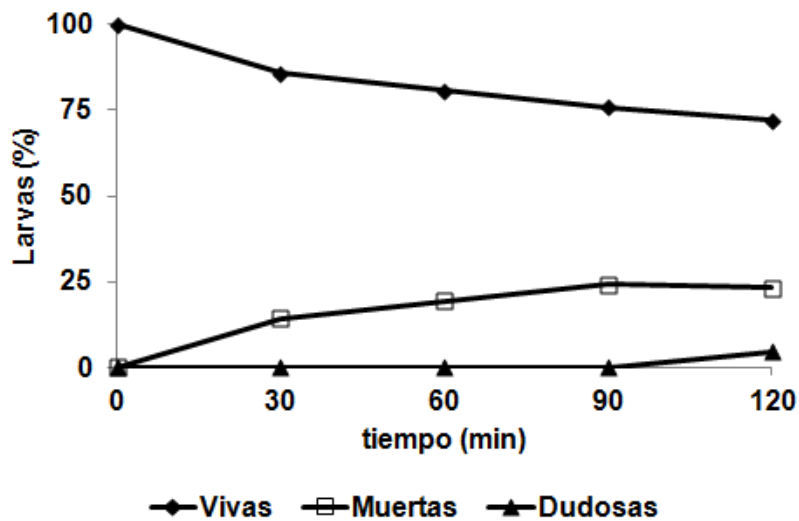


Figura 5.2.3.7: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (10 mM) aplicando radiación solar

### Proceso Fenton a pH neutro.

El siguiente paso fue añadir sales de hierro junto con el peróxido de hidrógeno en la oscuridad (proceso Fenton) a pH neutro ( $\text{Fe}^{2+}$  10 mg/L y  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 mM). Este tratamiento tampoco resultó ser efectivo en la eliminación de larvas, puesto que de nuevo solamente se llegó a un 25% de larvas eliminadas a las 2 horas de tratamiento (Figura 5.2.3.8).

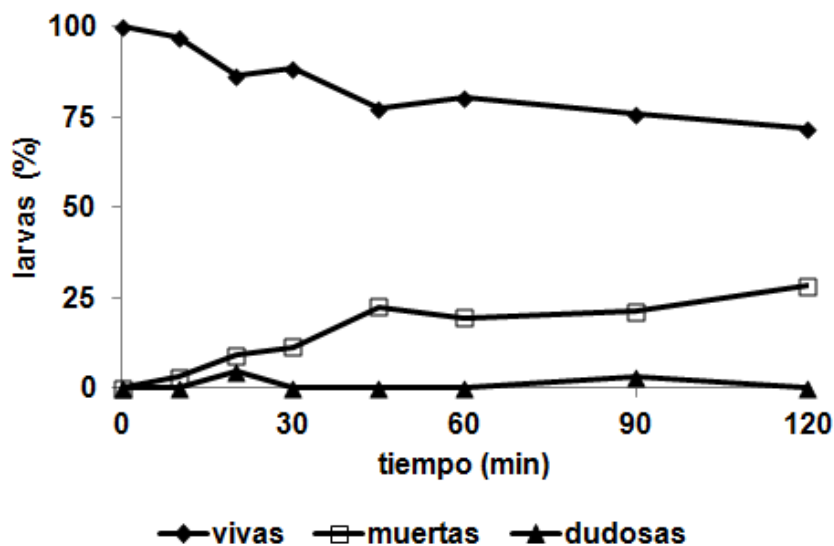
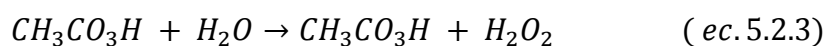


Figura 5.2.3.8: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento Fenton a pH neutro,  $\text{Fe}^{2+}$  10 mg/L y  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 mM

### Tratamiento con ácido peracético con oscuridad

Se ensayó un oxidante con alta capacidad de generar peróxido de hidrógeno (ec. 5.2.3) in situ, el ácido peracético, para comprobar si mejoraba la eficiencia del proceso con oxidación por peróxido de hidrógeno. La exposición de las larvas al ácido peracético en oscuridad consiguió eliminar el 38% de las larvas presentes en 2 horas de tratamiento (Figura 5.2.3.9).



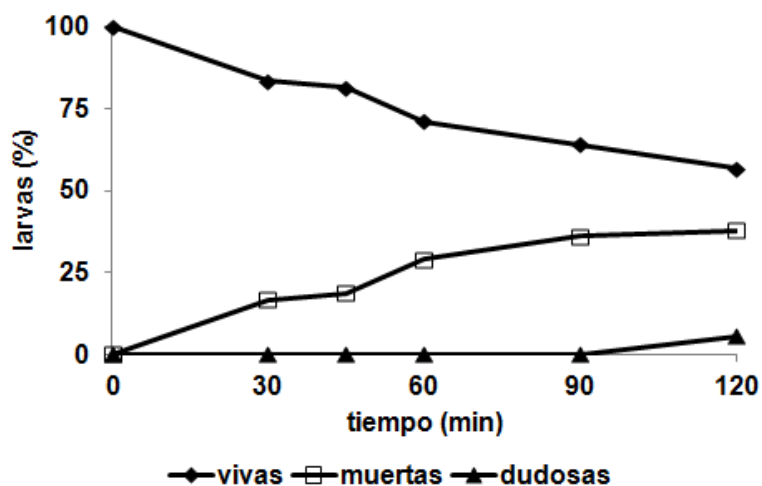


Figura 5.2.3.9: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con ácido peracético (97 mg/L con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM) en oscuridad

#### Tratamiento con ácido peracético con Fe<sup>2+</sup> en oscuridad

El siguiente paso fue añadir a las muestras con ácido peracético, cantidades de hierro análogas a las añadidas en los tratamientos anteriores. En este caso, al añadir sales de hierro al ácido peracético (97 mg/L) (posibilidad de que se produzca un proceso Fenton a pH neutro), no se observaron diferencias significativas ya que se obtuvieron resultados muy similares tanto en la velocidad de eliminación de larvas como en el porcentaje final de eliminación de larvas (40% de eliminación a los 120 minutos) (Figura 5.2.3.10).

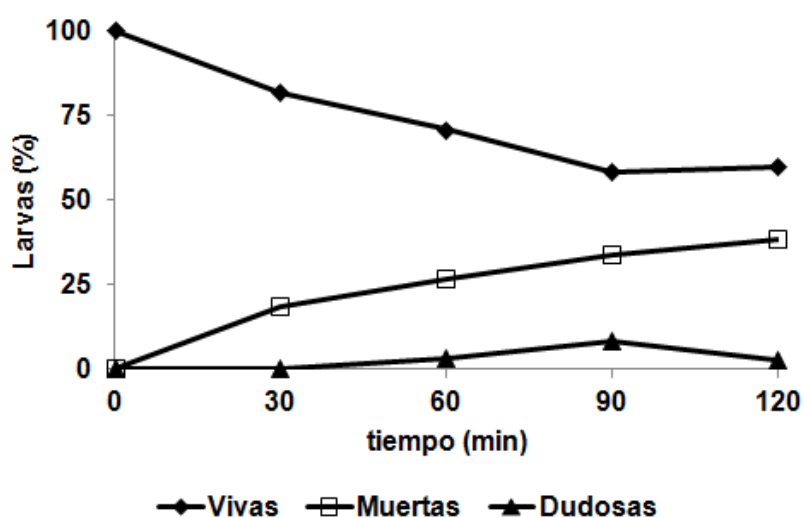


Figura 5.2.3.10: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con ácido peracético (97 mg/L con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM) y Fe<sup>2+</sup> (10 mg/L) en oscuridad

### Tratamiento con ácido peracético y radiación solar

A continuación se investigó la posibilidad de mejora de los resultados de oxidación con ácido peracético al someterlo simultáneamente a radiación solar. La adición de ácido peracético durante el periodo de radiación solar no afectó significativamente, y por lo tanto, no se observa ningún tipo de efecto sinérgico. De hecho, los resultados obtenidos (Figura 5.2.3.11) son muy similares a los tratamientos por fotólisis directa (Figura 5.2.3.1), por lo que cabe la posibilidad de que el ácido peracético se presente inactivo durante este proceso. Estos resultados descartan el interés del uso del ácido peracético en estos tratamientos en sustitución del peróxido de hidrógeno.

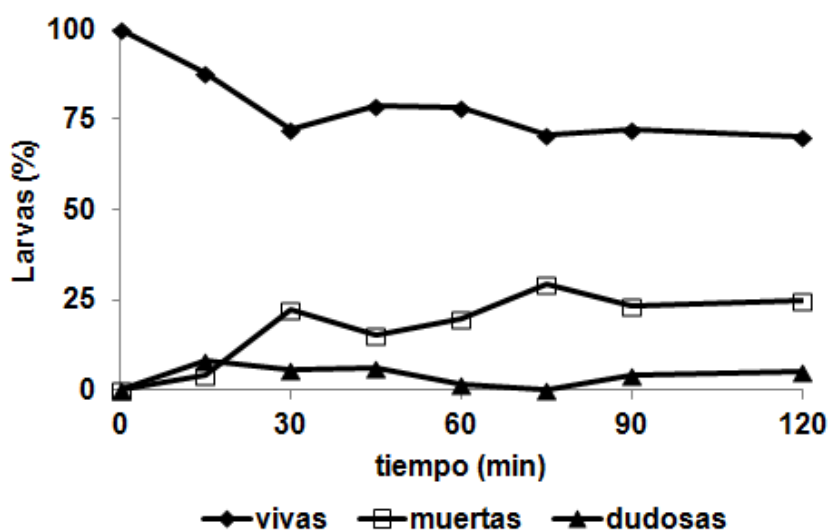


Figura 5.2.3.11: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con ácido peracético (97 mg/L con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM) y radiación solar

### Tratamiento con ácido peracético, Fe<sup>2+</sup> y radiación solar

Por último, en esta serie de tratamientos con ácido peracético (97 mg/L) se combina la presencia de Fe<sup>2+</sup> y radiación solar, donde se observó una mejora en la eficiencia respecto al tratamiento Fenton (Figura 5.2.3.88), ya que transcurrida la primera hora de tratamiento el porcentaje de larvas muertas se incrementa hasta el 50% a los 120 minutos (Figura 5.2.3.12).

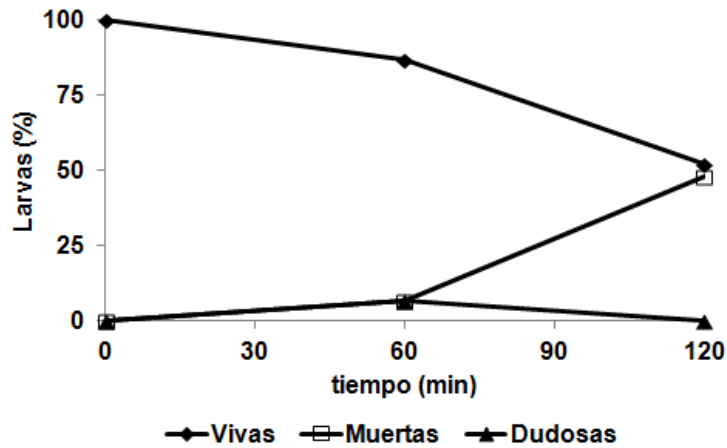


Figura 5.2.3.12: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con ácido peracético 97 mg/L con  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 mM),  $\text{Fe}^{2+}$  (10 mg/L) y radiación solar

### Proceso foto-Fenton a pH neutro

#### Foto-Fenton a pH neutro ( $\text{Fe}^{2+}$ 10 mg/L y $\text{H}_2\text{O}_2$ 10 mM)

El siguiente paso fue introducir la luz en el sistema, esto es aplicar el proceso foto-Fenton en aguas que contienen larvas de mejillón cebra. En este caso el tratamiento resultó ser más efectivo que los casos anteriores, puesto que se consigue eliminar más del 50% de las larvas tratadas en 120 minutos de tratamiento (Figura 5.2.3.13).

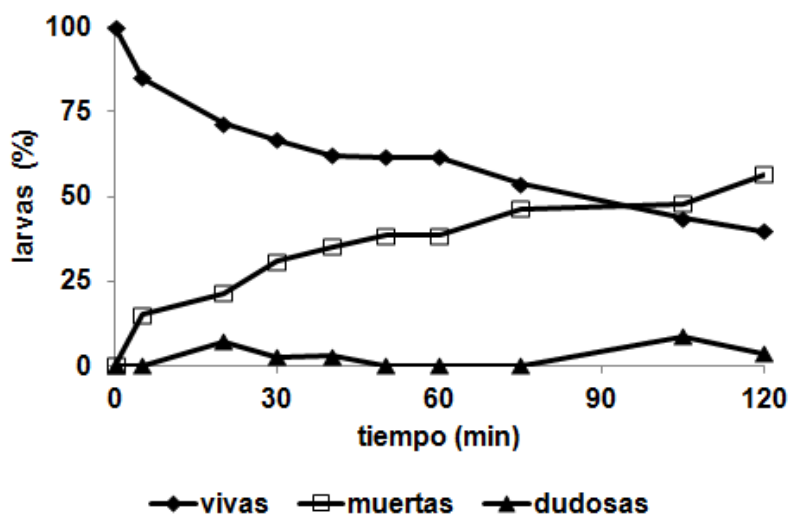


Figura 5.2.3.13: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (simulador solar),  $\text{Fe}^{2+}$  10 mg/L y  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 mM

Foto-Fenton a pH neutro ( $Fe^{2+}$  20 mg/L y  $H_2O_2$  20 mM)

Para investigar la influencia de la dosis del oxidante en el proceso, en el siguiente tratamiento, se aplicó un proceso foto-Fenton a pH neutro donde se dobló la concentración de los reactivos utilizados. En este caso, no se observaron diferencias significativas (Figura 5.2.3.14) puesto que la eliminación de larvas de mejillón cebra fue muy similar al tratamiento anterior con menor concentración de reactivos).

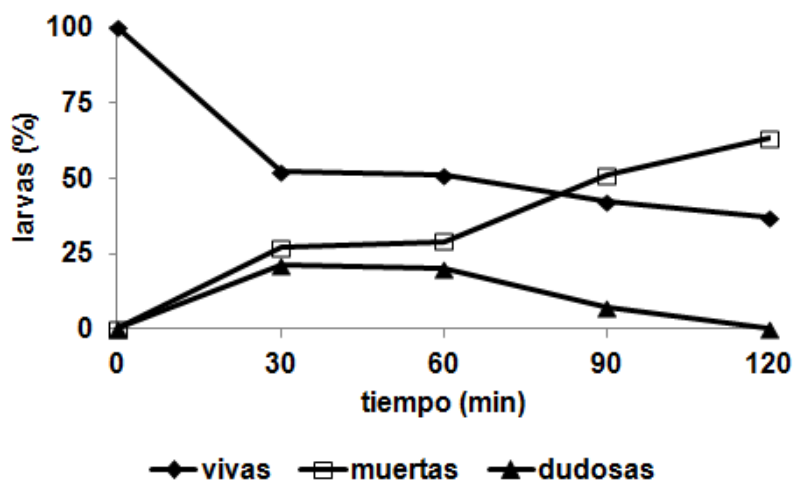


Figura 5.2.3.14: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (simulador solar),  $Fe^{2+}$  20 mg/L y  $H_2O_2$  20 mM

Foto-Fenton a pH = 5.5 (Dosificación hasta  $Fe^{2+}$  5 mg/L y  $H_2O_2$  10 mg/L)

El siguiente paso fue estudiar el efecto de los tratamientos estudiados en condiciones óptimas de Fenton (pH ácido). Se realizaron estudios de fotólisis, de tratamiento con peróxido de hidrógeno, Fenton y foto-Fenton. Al trabajar en condiciones ligeramente ácidas se varían las condiciones óptimas de desarrollo del mejillón cebra, ya que el rango óptimo de pH se encuentra entre 7.4-8.5 (CHE, febrero 2007). Por todo ello, la simple exposición a la radiación del simulador solar en estas condiciones produjo un descenso superior al 50% de larvas vivas. Además, el resto de tratamientos con peróxido de hidrógeno, por Fenton y por foto-Fenton realizados, acelera sustancialmente la destrucción de larvas, por lo que al final del tratamiento se eliminaron en su totalidad. Como puede comprobarse, el proceso más rápido es el foto-Fenton seguido del Fenton y por último del tratamiento con peróxido de hidrógeno a pH ácido que consigue eliminar la totalidad de las larvas a los 360 min (Figura 5.2.3.15).



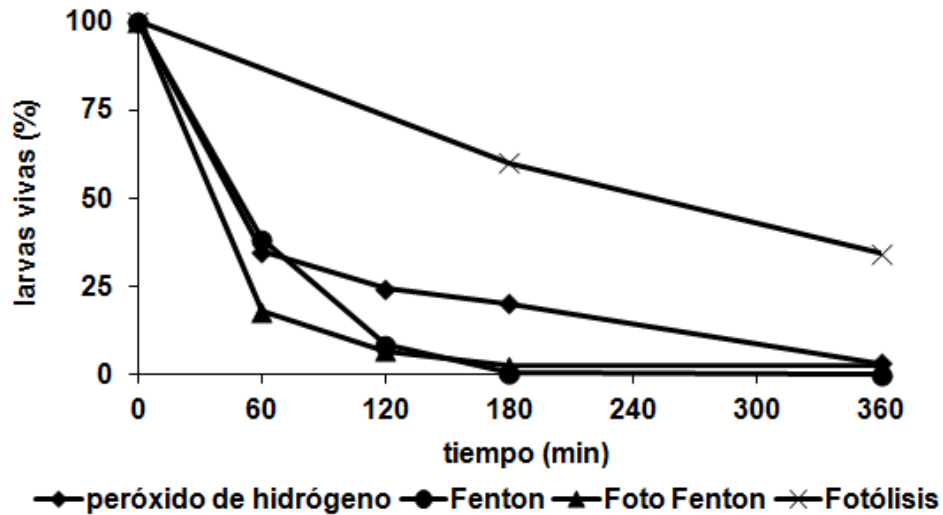


Figura 5.2.3.15: Comparativa entre los tratamientos iniciales aplicados. Descenso del porcentaje de larvas vivas en los tratamientos aplicados a pH = 5.5

Foto-Fenton a pH = 7.2 (Dosificación hasta  $Fe^{2+}$  5 mg/L y  $H_2O_2$  10 mg/L)

Una vez realizadas estas comprobaciones previas, nos centramos en los tratamientos en condiciones próximas a la neutralidad ya que en última instancia serán los únicos viables de aplicarse para tratar las aguas del Ebro que se toman para regadío antes de introducirlas en las canalizaciones correspondientes.

En estas condiciones se evaluaron varios procesos que implican la presencia de sales de hierro y peróxido de hidrógeno. En primer lugar, en el ensayo de control por fotólisis se observó un ligero descenso en el porcentaje de larvas vivas, ya que al final del tratamiento se presentaba un 90% de larvas vivas. Por otra parte, en los ensayos realizados en oscuridad ( $H_2O_2$  y Fenton) se obtuvieron 60% y 70% de destrucción de larvas respectivamente. No obstante, se aprecia que el tratamiento con peróxido de hidrógeno es efectivo en un principio, pero a los 120 minutos el proceso se detiene y no se consigue eliminar más larvas; en cambio, cuando se aplica el proceso Fenton, la degradación de larvas sigue progresando incluso después de los 360 minutos. Finalmente, el proceso foto-Fenton a pH neutro presentó una mejora de la eficiencia, ya que al final del tratamiento se consiguió eliminar el 87% de las larvas presentes (Figura 5.2.3.16).

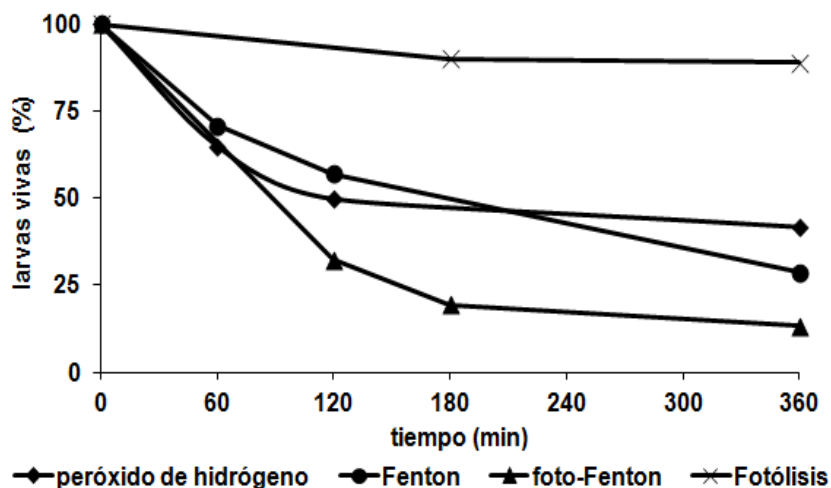


Figura 5.2.3.16: Comparativa entre los tratamientos iniciales aplicados. Descenso del porcentaje de larvas vivas en los tratamientos aplicados a pH = 7

#### 5.2.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ELIMINACIÓN DE LARVAS

Los factores ambientales tienen una gran importancia en la supervivencia y desarrollo de la larva, donde en algunos casos, como es el parámetro pH presentan una baja tolerancia a los cambios del medio acuático,. Sin embargo, el intervalo de temperatura para la supervivencia es 0-32 °C (CHE febrero 2007).

A partir de estos valores de temperatura encontrados en bibliografía, se realizaron pruebas de fotólisis controlando la temperatura, a 15°C y 30°C donde se realizaron recuentos de larvas paralelamente sin observarse diferencias significativas (Tabla 5.2.4.1). Por lo tanto, el incremento de temperatura debido a los tratamientos fotocatalíticos realizados con luz solar no influye en la supervivencia de las larvas de mejillón cebrá ya que se encuentran dentro de dicho intervalo.

Tratamiento	% larvas muertas
Fotólisis (25°C)	29
Fotólisis (15°C)	29
Fotólisis (30°C)	27

Tabla 5.2.4.1: Porcentaje de larvas muertas obtenido en el proceso de fotólisis sin control de temperatura, fotólisis (15°C) y fotólisis (30°C) durante 2 horas

### 5.2.5. EFICIENCIA DE LOS TRATAMIENTOS A ESCALA DE LABORATORIO

Una vez que se aplicaron todos los tratamientos iniciales que se habían planteado, se realizó una comparativa en cuanto al porcentaje de larvas destruidas a las 2 horas de tratamiento.

Los tratamientos que resultaron ser menos eficientes en cuanto a la destrucción de larvas de mejillón cebrá fueron la fotólisis, tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y radiación, tratamiento con ácido peracético y radiación, y por último, el proceso Fenton, ya que estos procesos consiguen solamente destruir 25-30% de las larvas presentes (Figura 5.2.5.1).

En segundo lugar, cabe destacar la eficacia de los tratamientos con ácido peracético, ácido peracético y  $\text{Fe}^{2+}$ , ácido peracético,  $\text{Fe}^{2+}$  y radiación, tratamiento con  $\text{TiO}_2$  (0.1 g/L), donde la destrucción de larvas oscila entre 40-50% (Figura 5.2.5.1).

Por último, los tratamientos que consiguieron reducir un mayor porcentaje de larvas vivas fueron los tratamientos con  $\text{TiO}_2$  (0.2 y 0.5 g/L) en cuyo resultado es muy similar la eliminación de larvas,. Sin embargo, los tratamientos foto-Fenton a pH neutro aplicados presentan unos resultados muy similares respecto a la fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (Figura 5.2.5.1).

En función de los resultados que se obtuvieron, y a pesar de que los tratamientos con  $\text{TiO}_2$  presentan buenos resultados en cuanto a la eliminación de larvas, éste quedó descartado para una aplicación a mayor escala, puesto que el dióxido de titanio que se encuentra en suspensión debería ser decantado una vez que haya finalizado el tratamiento, por lo que sería necesario añadir una nueva etapa de tratamiento con los costes asociados que ello implica. De esta forma, el tratamiento seleccionado para el tratamiento en planta piloto es el proceso foto-Fenton en condiciones próximas a la neutralidad, pero teniendo en cuenta que se deben de optimizar las concentraciones de reactivos (sales de hierro y peróxido de hidrógeno).

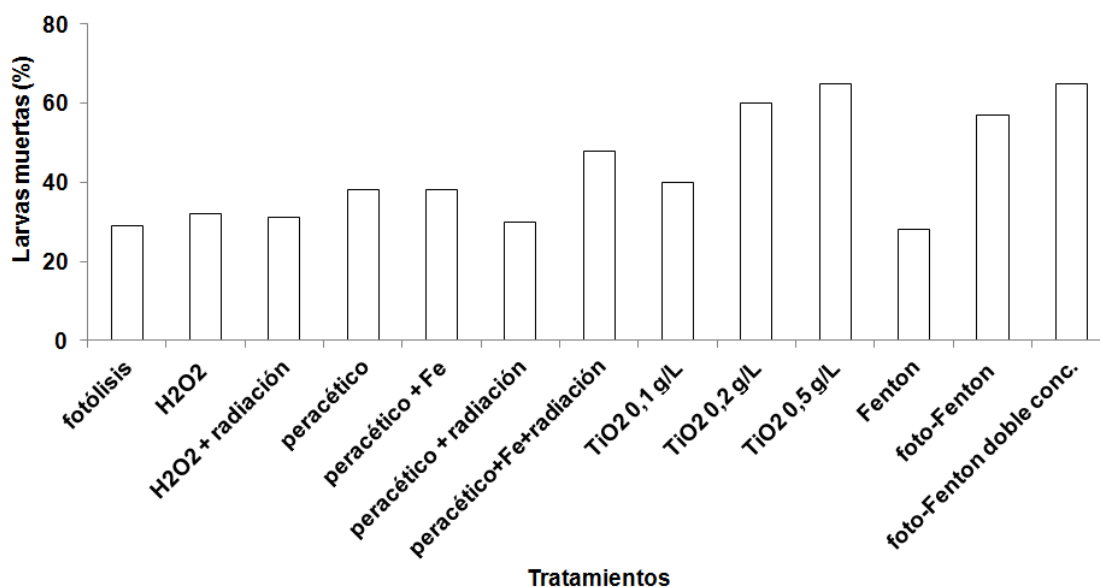


Figura 5.2.5.1: Comparativa entre los tratamientos iniciales aplicados. Porcentaje de larvas muertas durante 2 horas en cada tratamiento

Otro parámetro útil para determinar la eficiencia de los tratamientos estudiados es el tiempo letal 50 (TL50%) que se define como el tiempo necesario para producir la muerte del 50% de las larvas presentes en el efluente. En la Tabla 5.2.5.1 se encuentran todos los valores de TL50% para los procesos aplicados a las larvas de mejillón cebra. Atendiendo a los resultados obtenidos, la exposición de las larvas a la radiación solar presenta una baja velocidad de destrucción, y en los procesos con ácido peracético necesitan mayor tiempo de reacción para conseguir destruir el 50% de las larvas (>120 minutos). Los procesos fotocatalíticos con  $\text{TiO}_2$  (0.2 y 0.5 g/L) consiguen eliminar el 50% de las larvas en 60 minutos. La influencia del pH ha resultado ser un parámetro imprescindible a tener en cuenta, puesto que a  $\text{pH} = 5.5$  se consiguen menores tiempos de tratamiento para llegar al 50% de larvas muertas (40 minutos en el tratamiento foto-Fenton). Sin embargo, la inviabilidad del proceso foto-Fenton acidificando aguas naturales hace que los resultados obtenidos mediante la aplicación del foto-Fenton a pH neutro sean los más significativos (50% larvas muertas en 90 minutos), y por lo tanto, las condiciones más favorables para su aplicación a mayor escala (planta piloto).

Tratamientos	Condiciones	TL50% (min)
<b>Fotólisis</b>	Fotólisis directa	>120
<b>TiO<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub> 0.1 g/L	>120
	TiO <sub>2</sub> 0.2 g/L	60
	TiO <sub>2</sub> 0.5 g/L	60
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 mM)	>120
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 mM) + radiación solar	>120
<b>Fenton</b>	Fenton (Fe <sup>2+</sup> 10 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mM)	>120
<b>Ácido peracético</b>	Ácido peracético (97 mg/L)	>120
	Ácido peracético (97 mg/L) + Fe <sup>2+</sup> 5 mg/L	>120
	Ácido peracético (97 mg/L) + radiación solar	>120
	Ácido peracético (97 mg/L) + Fe <sup>2+</sup> 5 mg/L + radiación solar	120
<b>Foto-Fenton</b>	Foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> 10 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mM)	90
	Foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> 20 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20 mM)	80
<b>pH = 5.5</b> <b>Dosificación de reactivos</b>	Fotólisis	240
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 mg/L)	50
	Fenton (Fe <sup>2+</sup> 5 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mg/L)	50
	Foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> 5 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mg/L)	40
<b>pH = 7.2</b> <b>Dosificación de reactivos</b>	Fotólisis	>360
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 mg/L)	120
	Fenton (Fe <sup>2+</sup> 5 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mg/L)	210
	Foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> 5 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mg/L)	90

Tabla 5.2.5.1: Tiempo necesario para producir 50% de larvas muertas (TL50%) en los tratamientos estudiados

## 5.2.6. TRATAMIENTOS FOTO-FENTON EN PLANTA PILOTO

### Tratamiento foto-Fenton a pH neutro

Puesto que en los estudios realizados en simulador solar los tratamientos foto-Fenton a pH resultaron ser los más efectivos, se pasó a trabajar con este proceso en planta piloto donde la concentración inicial de reactivos ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) seleccionada fue de 5 mg/L, y además, se dosificaron estos reactivos para mantener dicha concentración constante durante el tratamiento.

El recuento periódico de la concentración de larvas (larvas/mL) mostró un descenso del porcentaje de larvas vivas durante el tratamiento, detectándose al finalizar el proceso un 10% de larvas vivas. Por otra parte, el descenso de la concentración de hierro total a los 30 minutos motivó que en este punto se dosificara mas Fe(II) para recuperar la concentración inicial. De la misma forma, se operó adicionando peróxido de hidrógeno en cada punto de concentración inferior a 5 mg/L (Figura 5.2.6.1).

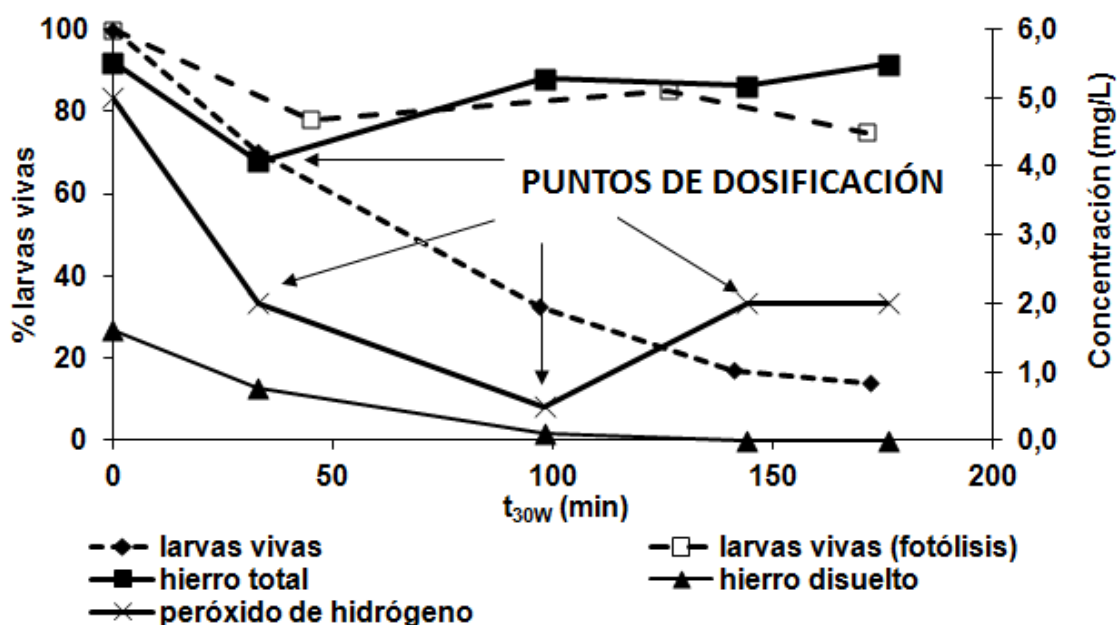


Figura 5.2.6.1: Descenso del porcentaje de larvas vivas (eje y primario), seguimiento de la concentración de hierro total, hierro disuelto y peróxido de hidrógeno (eje y secundario) en función de la variable que normaliza la radiación acumulada ( $t_{30W}$ )

El hecho de que al mantener constantes las concentraciones de ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) durante el tratamiento no se detenga la eliminación de larvas vivas es un indicador de que los reactivos adicionados están interviniendo en la generación de especies oxidantes que son capaces de dañar la estructura de la larva de mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*), evitando de esta forma su crecimiento y desarrollo a etapas más avanzadas donde es más compleja la eliminación del molusco en fase adulta.





## **6.- CONCLUSIONES**

*“El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra”.*

Claude Bernard (1813-1878) Fisiólogo francés.

## 6.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral se esgrimen las siguientes conclusiones:

- El tratamiento de cafeína (50 mg/L) en simulador solar por fotocátalisis solar con dióxido de titanio disminuye su degradación cuando se utiliza agua de red en lugar de agua destilada ya que la presencia de iones como carbonatos compiten por los radicales hidroxilo y pueden formar otros radicales con un menor potencial de oxidación.
- Cuando se trata una mezcla de 6 CE (acetaminofeno, amoxicilina, cafeína, acetamiprid, carbamazepina y ácido clofíbrico) (5 mg/L de cada CE) por fotocátalisis solar con  $\text{TiO}_2$  se consigue eliminar 5 compuestos en 180 minutos, siendo el acetamiprid el más resistente a este tipo de tratamiento. Acido clofíbrico, carbamacepina y amoxicilina son los contaminantes emergentes de la mezcla estudiada que presentan un mayor porcentaje de degradación. Durante el tratamiento en simulador solar se alcanza una mineralización de 70%. Los valores de toxicidad varían durante el proceso de oxidación debido a la formación de intermedios de reacción tóxicos como clorofenol.
- Los procesos de fotocátalisis heterogénea aplicados a aguas reales eliminan los contaminantes a concentraciones próximas al límite de detección, y además, se consigue la desinfección del efluente (eliminación de coliformes).
- Los tratamientos con dióxido de titanio de disoluciones de los CE en planta piloto se muestran menos efectivos que los correspondientes ensayos realizados en simulador solar. Esto se debe a que la lámpara del simulador solar no presenta el mismo espectro de emisión que la radiación solar real (alarga su espectro en la zona de 280 a 300 nm); Esta mayor fracción de emisión en UV origina diferencias en la velocidad de degradación y en los intermedios generados; en radiación solar directa se aprecian trazas de clorofenoles en la muestra final, responsables de fluctuaciones en la toxicidad (porcentaje de inhibición de luminiscencia de *Vibrio fischeri*); además al no recibir la fracción UV más reactiva no se detectan variaciones significativas en los valores del carbono orgánico disuelto. Este efecto se aprecia también en los ensayos de fotólisis y los tratamientos foto-Fenton a pH neutro.

- En el ensayo de fotólisis a pH neutro en simulador solar se observó efecto de la radiación, ya que en disoluciones de agua destilada (5 mg/L de cada CE), algunos CE como el ácido clofibrico, amoxicilina y acetamiprid experimentaban degradación del 100%, 65% y 50% respectivamente, sin que se apreciaran modificaciones en los valores de carbono orgánico disuelto; la toxicidad oscila en un rango de valores inferiores al 25% en 480 minutos. Cuando el ensayo de fotólisis se realiza con radiación solar directa únicamente se hidroliza la amoxicilina en cantidades considerables (100% en 90 minutos).
- El tratamiento mediante procesos foto-Fenton de una mezcla de CE presentó diferentes resultados en función de la matriz acuosa utilizada.
- En condiciones óptimas (pH=3), el tratamiento foto-Fenton en simulador solar en agua destilada elimina completamente los contaminantes entre 10-15 minutos con una mineralización del 78%, y los valores de toxicidad residual son inapreciables debido a la oxidación de los intermedios tóxicos generados. Cuando el proceso se realiza en agua de EDAR, la eliminación de los contaminantes no se completa hasta los 30 minutos (excepto acetamiprid que resulta refractario); se observa una mineralización del 42% y no se aprecian variaciones en los valores de toxicidad.
- Las pruebas realizadas con adición de diferentes agentes quelantes al proceso foto-Fenton para analizar su viabilidad de aplicación en medio neutro demostraron que la utilización del retardador igualador (HTN) no consigue mejorar los rendimientos de degradación de contaminante; el complejo quitosano-glutaraldehído presenta resultados dispares dependiendo de su concentración: a bajas concentraciones (0.05 g/L) no mejora la degradación, en cambio al aumentarlas (2g/L), disminuye el pH a 2.4, por lo que estamos en condiciones de foto-Fenton a pH ácido; la adición de polímeros naturales (ácidos húmicos) consigue estabilizar suficiente cantidad de hierro para que aumente el rendimiento del proceso en un 75% (resultados similares se obtienen cuando se emplea agua de río como matriz).
- En el proceso foto-Fenton en agua destilada (5 mg/L de cada CE) en simulador solar a pH neutro, se consigue reducir la concentración de los contaminantes por debajo del 30% (amoxicilina y ácido clofibrico se degradan completamente) con una mineralización del 17%, mientras que los valores de inhibición oscilan sobre el 25% durante los 480 minutos de tratamiento. Cuando se añaden

---

ácidos húmicos a la disolución, el proceso se acelera notablemente; no se detectan contaminantes emergentes a los 240 minutos a excepción del acetamiprid. La toxicidad de la muestra final no es significativa (3% inhibición a 480 minutos) observando un pico de toxicidad del 42% a los 120 minutos asociada a intermedios cíclicos derivados de la carbamacepina. Cuando el proceso se realiza en agua de EDAR (sin ácidos húmicos) las degradaciones a los 480 minutos no superan el 50% (excepto amoxicilina y clofibrico que completan su degradación aunque en tiempos algo superiores) y únicamente se alcanza una mineralización del 6%. Esta ralentización de los procesos en agua de EDAR probablemente sea debida a la competencia de la materia orgánica presente, ya que se ha comprobado que los iones inorgánicos como carbonatos no afectan al proceso, que no modifica su velocidad de degradación tras su eliminación. Al adicionar ácidos húmicos al agua de EDAR se aprecia una ligera mejora de la eficiencia del proceso para estas concentraciones de contaminantes emergentes.

- En el tratamiento foto-Fenton con elevadas concentraciones de contaminantes (5 mg/L de cada CE), realizado en planta piloto en agua de EDAR, la amoxicilina se elimina en 30 minutos y el acetaminofeno experimenta un 30% de degradación en 210 minutos. Al añadir ácidos húmicos al agua de EDAR, se ralentiza la hidrólisis de la amoxicilina, que duplica el tiempo necesario para su eliminación (probablemente por el efecto filtro de los ácidos húmicos) pero se incrementa la velocidad de eliminación del acetaminofeno (>50% en 210 min), único CE que mostraba degradaciones apreciables en estas condiciones. Este comportamiento puede justificarse por la estabilización del hierro en disolución que favorecería la generación de especies reactivas en el proceso.
- Al reducir la concentración inicial de contaminantes emergentes en la mezcla a 0.05 mg/L de cada CE, se produce un incremento en sus velocidades de fotólisis (agua destilada) en simulador solar, llegándose a porcentajes de eliminación superiores al 50% en 180 minutos. En planta piloto (agua de EDAR) únicamente la amoxicilina muestra una fotólisis considerable ( $t_{30W}=24$  min); así mismo se ha comprobado que este compuesto también experimenta hidrólisis incluso en concentraciones de 0.01 mg/L.
- En el proceso foto-Fenton a pH neutro de la disolución (agua destilada) con 0.05 mg/L de cada CE realizado en simulador solar se elimina más del 75% de todos los CE en 120 minutos; los porcentajes se incrementan casi al 90% cuando la concentración inicial de cada CE se disminuye a 0.01mg/L (excepto

acetamiprid que queda sobre el 75%. Al añadir ácidos húmicos a estas disoluciones poco concentradas mejora la eficiencia de eliminación de acetaminofeno (100% degradado en 60 minutos en disolución de 0.05 mg/L y en 30 minutos si la bajamos a 0.01mg/L); la degradación del resto de contaminantes se ralentiza, aunque a tiempos cortos (30 minutos) se observan ligeras mejoras en la degradación de algunos compuestos como la cafeína. Este efecto probablemente es debido tanto al efecto filtro como a que en estas condiciones de menor proporción de CE (0.05 mg/L o 0.01 mg/L frente a 10 mg/L de ácidos húmicos), las sustancias húmicas entran en competencia directa con las especies oxidantes presentes, dificultando la degradación de los CE.

- Al tratar agua de EDAR en planta piloto, las disoluciones fortificadas con 0.05 mg/L de cada CE, la amoxicilina desaparece totalmente debido a la hidrólisis ya comprobada y el acetaminofeno únicamente se degrada sobre el 30% en 120 minutos ( $t_{30W}$ ); el resto de compuestos no superan el 25% de degradación en ese tiempo. Al añadir ácidos húmicos al agua de EDAR, se elimina la amoxicilina, pero también el acetaminofeno, que desaparece en 130 minutos y el resto de CE mejoran ligeramente su degradación.
- Si el proceso foto-Fenton se aplica directamente al agua residual reduce la concentración de los contaminantes emergentes detectados a niveles de 0.2  $\mu\text{g/L}$ , y actúa como un proceso desinfectante del agua de salida.
- El estudio de la posible vía de oxidación de los contaminantes emergentes en los procesos foto-Fenton mostró diferentes resultados dependiendo de las condiciones del medio. Como era de esperar, los tratamientos realizados en medio ácido en presencia de tert-butanol (“scavenger de radicales hidroxilo”) detiene la degradación del contaminante, tal y como muestra la baja relación de las constantes cinéticas de degradación. Se confirma por tanto que el radical hidroxilo juega un papel importante en el proceso foto-Fenton en medio ácido. En cambio, en los procesos foto-Fenton a pH neutro la relación de las constantes cinéticas es mayor, lo que indica que la presencia de tert-butanol no los detiene totalmente, y por lo tanto, en la degradación deben intervenir otras especies reactivas u otros procesos como la transferencia electrónica. Cuando se añaden ácidos húmicos al medio, la relación de constantes con /sin tert-butanol aumenta, sugiriendo mayor participación de otras especies o procesos.

- La concentración de hierro en agua de regadío disminuye al incrementarse el pH del medio. Las especies  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  se estabilizan entorno a valores de 5 y 1 mg/L respectivamente cuando se adicionan a agua a pH neutro.
- La medición de la tasa de decaimiento del peróxido de hidrógeno en agua de regadío muestra un paulatino descenso de la concentración de este reactivo durante las pruebas de seguimiento, partiendo de concentraciones iniciales de 5 mg/L.
- La microscopia óptica de luz polarizada permite realizar la identificación y evaluación de los daños de las larvas de mejillón cebra (*Dreissena polymorpha*) por observación directa sin necesidad de procesos de tinción.
- La fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser efectiva en la eliminación de larvas de *Dreissena polymorpha*, determinándose 0.2 g/L de  $\text{TiO}_2$  como concentración más adecuada para el tratamiento.
- La temperatura no es un parámetro significativo en los procesos de oxidación avanzada aplicados a la eliminación de larvas.
- El proceso foto-Fenton a pH neutro se muestra eficaz para la eliminación de larvas de mejillón cebra (90% de eliminación en planta) aunque condiciones ligeramente ácidas (pH=5.5) mejoran su eficiencia.





## **7.- APORTACIONES DE LA TESIS**

*“Son vanas y están plagadas de errores las ciencias que no han nacido del experimento, madre de toda certidumbre”.*

Leonardo Da Vinci (1452-1519) Pintor, escultor e inventor italiano.

## 7.- APORTACIONES DE LA TESIS

### 7.1.- PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

AUTORES: R. Vicente, A.M. Amat, A. Bernabeu, R.F. Vercher, J. Gomis, E. Rodríguez, A. Arques

TÍTULO: Elimination of emerging pollutants by mild solar photo-Fenton process

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

CONGRESO: International Congress of Chemical Engineering (ICCE)

PUBLICACIÓN: Book of abstracts ISBN: 978-84-695-3536-3

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Sevilla (Spain) FECHA: June 24-27, 2012

AUTORES: A.M. Amat, A. Bernabeu, R.F. Vercher, R. Vicente, A. Domenech, A. Arques

TÍTULO: Neutral photo-Fenton process for emerging pollutants degradation

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

CONGRESO: 7<sup>TH</sup> European meeting on solar chemistry and photocatalysis: environmental applications (SPEA7)

PUBLICACIÓN: Actas de congreso

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Oporto (Portugal) FECHA: June 17-20, 2012

AUTORES: A. Bernabeu, J. Gomis, A. Arques, A.M. Amat

TÍTULO: Eliminación de contaminantes emergentes mediante procesos foto-Fenton a pH neutro

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster

CONGRESO: VII Congreso: "La investigación ante la sociedad del conocimiento". Sostenibilidad y medioambiente.

PUBLICACIÓN: Actas de congreso ISBN: 978-84-694-9814-9

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Alcoy (Alicante). FECHA: Noviembre 9-11, 2011

AUTORES: A. Bernabeu, A. Doménech, R. Vicente, A. Arques, A.M. Amat  
TÍTULO: Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada para la eliminación de larvas de mejillón cebra  
TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster  
CONGRESO: VII Congreso: "La investigación ante la sociedad del conocimiento". Sostenibilidad y medioambiente.  
PUBLICACIÓN: Actas de congreso ISBN: 978-84-694-9814-9  
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Alcoy (Alicante). FECHA: Noviembre 9-11, 2011

AUTORES: R. Vicente, A. Bernabeu, A. Arques, A. M. Amat  
TÍTULO: TiO<sub>2</sub>-photocatalysis for degradation of emerging pollutants mixture.  
TIPO DE PARTICIPACIÓN: Póster  
CONGRESO: 2<sup>nd</sup> European Symposium on Photocatalysis (JEP).  
PUBLICACIÓN: Book of abstracts  
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Bourdeaux (France). FECHA: September 29-30, 2011

AUTORES: A. Arques, A.M. Amat, A. Bernabeu, R.Vicente, A. Doménech  
TÍTULO: Exploring the possibility of using solar-driven photo-Fenton process at circumneutral medium in the presence of humic acids.  
TIPO DE PARTICIPACIÓN: Poster  
CONGRESO: Fouth IWA Apecialty Conference on Natural Organic Matter from Source to Tap and Beyond  
PUBLICACIÓN: Book of Abstracts  
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Costa Mesa (USA). FECHA: July 27-29, 2011

AUTORES: Luciano Carlos, Daniel O. Mártire, Juan Gomis, Antonio Bernabeu, Antonio Arques.

TÍTULO: Study on the photodegradation of emerging pollutants in aqueous solution under simulated sunlight: Effect of natural photosensitizers.

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Poster

CONGRESO: 21<sup>th</sup> I-APS Conference, Inter-American Photochemical Society.

PUBLICACIÓN: Book of abstracts

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Mendoza (Argentina)      FECHA: May 17-20, 2011

AUTORES: A. Bernabeu, A. Arques, Juan M. Soler, R. Vicente, R.F. Vercher, A.M. Amat

TÍTULO: Mild Fenton and Photo-Fenton Reactions for Degradation and Disinfection

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Poster

CONGRESO: The 16<sup>th</sup> International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil

PUBLICACIÓN: Book of abstracts

LUGAR DE CELEBRACIÓN: San Diego (USA)      FECHA: November 15-18, 2010

AUTORES: R.F. Vercher, A.M. Amat, A. Arques, L.Santos-Juanes, A. Bernabeu, P.J. Simón, C. Lardín, M.A. Martínez, J.A. Vicente, R. González, C. Llosá

TÍTULO: TiO<sub>2</sub>-photocatalysis as a tertiary treatment at the outlet of a wastewater treatment plant

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Poster

CONGRESO: Third International Conference on Semiconductor Photochemistry

PUBLICACIÓN: Book of abstracts

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Glasgow (Scotland)      FECHA: 2010

AUTORES: R. Vicente, A.M. Amat, A. Arques, A. Bernabeu, J.Soler, M. A. García Morcillo, C. Moscardi Malan

TÍTULO: Control of the affections of zebra mussel by TiO<sub>2</sub>-photocatalysis

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Poster

CONGRESO: Third International Conference on Semiconductor Photochemistry

PUBLICACIÓN: Book of abstracts

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Glasgow (Scotland)

FECHA: 2010

AUTORES: A. Arques, A.M. Amat, R. Vicente, A. Bernabeu

TÍTULO: Solar photocatalytic processes (TiO<sub>2</sub> and photo-Fenton) to control affections caused by zebra mussel

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Poster

CONGRESO: 6<sup>th</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications

PUBLICACIÓN: Book of abstracts

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Prague (Czech Republic)

FECHA: 2010

AUTORES: A.M. Amat, R.F. Vercher, A. Arques, L. Santos-Juanes, A. Bernabeu, P.J. Simón, C. Lardín, M.A. Martínez, J.A. Vicente, R. González, C. Llosá

TÍTULO: Solar photocatalysis (photo-Fenton and titanium dioxide) as a tertiary treatment at the outlet of a wastewater treatment plant

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Poster

CONGRESO: 6<sup>th</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications

PUBLICACIÓN: Book of abstracts

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Prague (Czech Republic)

FECHA: 2010

AUTORES: P. Miró, A. Bernabeu, L. Santos-Juanes, A. Arques, A. M. Amat  
TÍTULO: Degradación del diclofenaco mediante fotocátalisis solar con TiO<sub>2</sub>  
TIPO DE PARTICIPACIÓN: Poster  
CONGRESO: VI Congreso: "La investigación ante la sociedad del conocimiento".  
Sostenibilidad y medioambiente.  
PUBLICACIÓN: Actas de congreso ISBN: 978-84-608-0976-0  
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Alcoy (Alicante). FECHA: 2009

AUTORES: M. Zamorano, A. Arques, L. Santos-Juanes, J. Soler, A. Bernabeu  
TÍTULO: Estudio sobre la biodegradabilidad de baños residuales de colorantes reactivos a partir de electrolitos inorgánicos y orgánicos.  
TIPO DE PARTICIPACIÓN: Poster  
CONGRESO: VI Congreso: "La investigación ante la sociedad del conocimiento".  
Sostenibilidad y medioambiente.  
PUBLICACIÓN: Actas de congreso ISBN: 978-84-608-0976-0  
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Alcoy (Alicante). FECHA: 2009

AUTORES: A. Bernabeu, R. Vicente, A. Arques y A. M. Amat  
TÍTULO: Control del mejillón cebrá por fotocátalisis solar  
TIPO DE PARTICIPACIÓN: ORAL  
CONGRESO: VI Congreso: "La investigación ante la sociedad del conocimiento".  
Sostenibilidad y medioambiente.  
PUBLICACIÓN: Actas de congreso ISBN: 978-84-608-0976-0  
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Alcoy (Alicante). FECHA: 2009

AUTORES: Soler J., Bernabeu A., Vicente R., Vercher R.F., Arques A., Amat A. M.  
TÍTULO: Control of zebra mussel by solar photocatalysis  
TIPO DE PARTICIPACIÓN: POSTER  
CONGRESO: The first European Symposium on Photocatalysis  
PUBLICACIÓN: Book of abstracts  
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Bourdeaux (France) FECHA: 2009

## **7.2.- PUBLICACIONES EN LIBROS Y REVISTAS CIENTÍFICAS**

CLAVE: CL = capítulo de libro, A = artículo

AUTORES (p.o. de firma): L. Carlos, D.O. Mártire, M.C. González, J. Gomis, A. Bernabeu, A.M. Amat, A. Arques.  
TÍTULO: Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic acids.  
EDITORIAL: Elsevier CLAVE: A  
REF. REVISTA/LIBRO: Water Research  
VOLUMEN: 46 PÁGINAS: 4732-4740 AÑO: 2012

AUTORES (p.o. de firma): A. Bernabeu, S. Palacios, R. Vicente, R. Vercher, S. Malato, A. Arques, A.M. Amat  
TÍTULO: Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants.  
EDITORIAL: Elsevier CLAVE: A  
REF. REVISTA/LIBRO: Chemical Engineering Journal  
VOLUMEN: 198-199 PÁGINAS: 65-72 AÑO: 2012



AUTORES (p.o. de firma): A. Bernabeu, R. Vicente, M.A. Peribáñez, A. Arques, A.M. Amat

TÍTULO: Exploring the applicability of solar driven photocatalytic processes to control infestation by zebra mussel.

EDITORIAL: Elsevier

CLAVE: A

REF. REVISTA/LIBRO: Chemical Engineering Journal

VOLUMEN: 171

PÁGINAS: 490-494

AÑO: 2011

AUTORES (p.o. de firma): A. Bernabeu, R.F. Vercher, L. Santos-Juanes, P.J. Simón, C. Lardín, M.A. Martínez, J.A. Vicente, R. González, C. Llosá, A. Arques, A.M. Amat

TÍTULO: Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents.

EDITORIAL: Elsevier

CLAVE: A

REF. REVISTA/LIBRO: Catalysis Today

VOLUMEN: 161

PÁGINAS: 235-240

AÑO: 2011

AUTORES (p.o. de firma): A. Bernabeu, R. Vicente, A. Doménech, A. Arques, A. M. Amat

TÍTULO: Control del mejillón cebra por fotocatalisis solar

EDITORIAL: Marfil

CLAVE: CL

REF. REVISTA/LIBRO: Cuadernos de investigación en la ingeniería

ISBN: 978-84-268-1536-1

VOLUMEN: 3

PÁGINAS: 69-81

AÑO: 2010

AUTORES (p.o. de firma): A. Bernabeu, R. Vicente, A. Doménech, A. Arques, A. M. Amat

TÍTULO: Control del mejillón cebra por fotocátalisis solar

EDITORIAL: Marfil

CLAVE: CL

REF. REVISTA/LIBRO: Cuadernos de investigación en la ingeniería

ISBN: 978-84-268-1536-1

VOLUMEN: 3

PÁGINAS: 69-81

AÑO: 2010

AUTORES (p.o. de firma): A. Bernabeu, R. Vicente, A. Doménech, A. Arques, A. M. Amat

TÍTULO: Métodos de medida de la biodegradabilidad en aguas residuales

EDITORIAL: Marfil

CLAVE: CL

REF. REVISTA/LIBRO: Cuadernos de investigación en la ingeniería

ISBN: 978-84-268-1485-2

VOLUMEN: 1

PÁGINAS: 61-77

AÑO: 2009

## **8.- BIBLIOGRAFÍA**

*“El que la ciencia pueda sobrevivir largamente depende de la psicología; es decir, depende de lo que los seres humanos deseen”.*

Bertrand Russell (1872-1970) *Filósofo, matemático y escritor británico.*

---

## 8.- BIBLIOGRAFÍA

- Abellán M.N., Bayarri B., Giménez J., Costa J. 2007. *Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis B: Environmental. 74. 233-241.
- Abhilash P.C., Singh N. 2009. *Pesticide use and application: An Indian scenario*. Journal of Hazardous Materials. 165. 1-12.
- Abramović B.F., Banić N.D., Šojić D.V. 2010. *Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments*. Chemosphere. 28. 1812-1818.
- Ackerman J.D., Sim B., Nichols S.J., Claudi R. 1994. *A review of the early life history of zebra mussels (Dreissena polymorpha): comparison with marine bivalves*. Canadian Journal of Zoology. 72. 1169-1179.
- Adams C.D, Scanlon P.A., Secrist N.D. 1994. *Oxidation and biodegradability enhancement of 1, 4-Dioxane using hydrogen peroxide and ozone*. Environmental Science and Technology. 28. 1812-1818.
- Adams L., Boccaletti G., Kerlin M., Stuchtey M. 2009. *Charting Our Water Future, Economic frameworks to inform decision-making*. 2030 Water Resources Group.
- Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A., Nasr B. 2011. *Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters*. Industrial and engineering chemistry research. 50. 6673-6680.
- Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A. 2011. *Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review*. Water Air Soil Pollution. 215. 3-29.

- Ajona J.I., Vidal A. 2000. *The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, Construction and Preliminary Results*. Solar Energy. 68. 109-120.
- Akiyama Y., Matsuoka T., Yoshioka N., Akamatsu S., Mitsunashi T. 2011. *Pesticide residues in domestic agricultural products monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FY 1995-2009*. Journal of Pesticide Science. 36. 66-72.
- Al Momani F.A., Shawaqfeh A.T., Shawaqfeh M.S. 2007. *Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide*. Solar Energy. 81. 1213-1218.
- Aldridge D.C., Elliot P., Moggridge G. D. 2006. *Microencapsulated Biobullets for the Control of Biofouling Zebra Mussels*. Environ. Sci. Technol. 40, 975-979.
- Álvarez P.M., Rodríguez E.M., Fernández G., Beltrán F.J.. 2010. *Degradation of bisphenol A in water by Fe(III)/UVA and Fe(III)/polycarboxylate/UVA photocatalysis*. Water Science and Technology. 61. 2717-2722.
- Amat A.M., Arques A., García-Ripoll A., Santos-Juanes L., Vicente R., Oller I., Maldonado M.I., Malato S. 2009. *A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses*. Water Research. 43. 784-792.
- Amiad. 1997. *Effective Removal of Zebra Mussels with Amiad Screen Technology*. Amiad Filtration Systems.
- Anderson M.A. 2010. *Risk Assessment and Response Plan for Zebra Mussels (*Dreissena polymorpha*) and Quagga Mussels (*Dreissena bugensis*) in Lake Elsinore and Canyon Lake*. Draft Final Report. Lake Elsinore and San Jacinto Watersheds Authority. 1-40.

- Arques A., Amat A. M., García-Ripoll A., Vicente R. 2007. *Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis*. Journal of Hazardous Materials. 146. 447-452.
- Atheba P., Robert D., Trokourey A, Bamba D., Weber J.-V. 2009. *Design and study of cost-effective solar photoreactor for pesticide removal from waster*. Water Science and Technology. 60. 2187-2193.
- Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J. 2006. *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance*. Journal of Photochemistry and Photobiology. 7. 127-144.
- Badawy M.I., Wahaab R.A., El-Kalliny A.S. 2009. *Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrials wastewater*. Journal of Hazardous Materials. 167. 567-574.
- Baeza C., Knappe D.R.U. 2011. *Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes*. Water Research. 45. 4531-4543.
- Bahnemann W., Muneer M., Haque M.M. 2007. *Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions*. Catalysis Today. 124. 133-148.
- Baig S., Hansmann G., Paolini B. 2008. *Ozone oxidation of oestrogenic active substances in wastewater and drinking water*. Water Science and Technology. 58. 451-458.

- Ballesteros Martín M. M., Sánchez Pérez J. A., Ación Fernández F. G., Casas López J. L., García-Ripoll A. M., Arques A., Oller I., Malato Rodríguez S. 2008. *Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics*. Chemosphere. 70. 1476-1483.
- Bandala E.R., Arancibia-Bulnes C.A., Orozco S.L., Estrada C.A. 2004. *Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation*. Solar Energy. 77. 503-512.
- Bandala E.R., Peláez M.A., García-López A.J, Salgado M.J., Moeller G. 2008. *Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes*. Chemical Engineering and Processing. 47. 169-176.
- Banerjee S., Gopal J., Muraleedharan P., Tyagi A. K., Raj B. 2006. *Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy*. Current Science. 90. 1378-1383.
- Barceló D. (Editor). *The Handbook of Environmental Chemistry: Emerging Organic Pollutants in Waste Waters and Sludge*. Springer. 2. 2005.
- Barceló D., M. Petrovic. 2006a. *New concepts in chemical and biological monitoring of priority and emerging pollutants in water*. Anal. Bioanal. Chem. 385. 983-984.
- Barceló D., Petrovic M. 2006b. *Reducing the environmental risk from emerging pollutants*. TrAC, Trends Anal. Chem. 25. 191-193.
- Barceló D. 2007. *Pharmaceutical-residue analysis*. TrAC, Trends in Analytical Chemistry. 26. 454-455.



- 
- Batt S. 2003. *Drugs, the environment and our health*. EARP Evaluation for WHP. Women and Health Protection, 1-28.
  - Bayarri B., González O., Maldonado M.I., Giménez J., Esplugas S. 2007. *Comparative Study of 2,4-Dichlorophenol Degradation with different Advanced Oxidation Processes*. Journal of Solar Energy Engineering. 129. 60-67.
  - Bedner M., Maccrehan W. A. 2006. *Transformation of Acetaminophen by chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine*. Environmental Science and Technology. 40. 516-522.
  - Beltrán F.J., Aguinaco A., García-Araya J.F. 2010. *Kinetic modelling of TOC removal in the photocatalytic ozonation of diclofenac aqueous solutions*. Applied Catalysis B: Environmental. 100. 289-298.
  - Beltrán F.J., Aguinaco A., García-Araya J.F. 2012. *Application of Ozone Involving Advanced Oxidation Processes to Remove Some Pharmaceutical Compounds from Urban Wastewaters*. Ozone: Science and Engineering. 34. 3-15.
  - Benabbou A.K., Derriche Z., Felix C., Lejeune P., Guillard C. 2007. *Photocatalytic inactivation of Escherichia coli Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental. 76. 257-263.
  - Benito-Peña E., Partal-Rodera A. I., León-González M. E., Moreno-Bondi M. C. 2006. *Evaluation of mixed mode solid phase extraction cartridges for the preconcentration of beta-lactam antibiotics in wastewater using liquid chromatography with UV-DAD detection*. Analytica Chimica Acta. 556. 415-422.
  - Benotti M.J., Trenholm R.A., Vanderford B.J., Holady J.C., Stanford B.D., Snyder S.A. 2009. *Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water*. Environmental Science and Technology. 43, 597-603.

- Berkman P.A., Haltuch M.A., Tichich E., garton D.W., Kennedy G.W., Gannon J.E., Mackey S.D., Fuller J.A., Liebenthal D.L. 1998. *Zebra mussels invade Lake Erie muds. Nature.* 393, 27-28.
- Bertanza G., Pedrazzani R., Zambarda V., Dal Grande M., Icarelli F., Baldassarre L. 2010. *Removal of endocrine disrupting compounds from wastewater treatment plant effluents by means of advanced oxidation.* Water Science and Technology. 61. 1663-1671.
- Bidwell J. R., Cherry D. S., Farris J. L., Petrille J. C., Lyons L. A. 1999. *Effects of intermittent halogenation on settlement, survival and growth of the zebra mussel, Dreissena polymorpha.* Hydrobiologia. 394, 53-62.
- Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J.C., Minero C., Musci M., Cassalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K.-H., Sattler C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J.F., Rangel C.M. 1999. *Compound Parabolic Concentrator Technology Development to Commercial Solar Detoxification Applications.* Solar Energy. 67. 317-330.
- Blanco J., Fernández-Ibáñez P., Malato S. 2007. *Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview.* Journal of Solar Energy Engineering. 129. 4-15.
- Blanco J., Malato S., Fernández-Ibáñez P., Alarcón D., Gernjak W., Maldonado M.I. 2009. *Review of feasible solar energy applications to water processes.* Renewable and Sustainable Energy Reviews. 13. 1437-1445.
- Blondet F. P., Vincent T., Guibal E. 2008. *Hydrogenation of nitrotoluene using palladium supported on chitosan hollow fiber: Catalyst characterization and influence of operative parameters studied by experimental design methodology.* International Journal of Biological Macromolecules. 43. 69-78.

- 
- Bobat A., Hengirmen M.O., Zapletal W. 2004. *Zebra Mussel and Fouling Problems in the Euphrates Basin*. Turkish Journal of Zoology. 28. 161-177.
  - Boelman S.F., Neilson F.M., Dardeau E.A., Jr., Cross T. 1997. *Zebra Mussel (Dreissena polymorpha) Control Handbook for Facility Operators, First Edition*. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station.
  - Botting R.M. 2000. *Mechanism of Action of Acetaminophen: Is There a Cyclooxygenase 3?*. Clinical Infectious Diseases. 31. 202-210.
  - Boudouresque C.F. 1999. *The Red Sea-Mediterranean link: unwanted effects of canals*. Invasive Species and Biodiversity Management. 14. 213-228.
  - Bowers A.R., Gaddipati P., Eckenfelder Jr. W.W. Monsen R.M. 1989. *Treatment of toxic or refractory wastewater with hydrogen peroxide*. Water Science Technology. 21. 477-486.
  - Buettner G.R., Doherty T.P., Patterson L.K.. 1983. *The kinetics of the reaction of superoxide radical with Fe(III) complexes of EDTA, DETAPAC and HEDTA*. Federation of European Biochemical Societies . 158. 143-146.
  - Buser H., Poiger T., Müller M.D. 1998. *Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake*. Environmental Science and Technology. 32. 3449-3456.
  - Buser H.-R., Poiger T., Müller M.D. 1999. *Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater*. Environmental Science and Technology. 33. 2529-2535.
  - Buttiglieri G., Knepper T. P. 2007. *Removal of Emerging Contaminants in Wastewater Treatment: Conventional Activated Sludge Treatment*. Environmental Chemistry. 5. 1-35.

- Buxton G.V., Elliot A.J. 1986. *Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions*. Radiation Physics and Chemistry. 27. 241-243.
- Byrne J.A., Fernández-Ibáñez P.A., Dunlop P.S.M., Alrousan D.M.A., Hamilton J.W.J. 2011. *Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water: A Review*. International Journal of Photoenergy. 2011. 1-12.
- Cabeza A., Urtiaga A.M., Ortiz I. 2007. *Electrochemical treatment of Landfill Leachates using a Boron-Doped Diamond Anode*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 46. 1439-1446.
- Cain T.G., Kolpin D.W., Vargo J.D., Wichman M.D. *Occurrence of Antibiotics, Pharmaceuticals and Sterols at Selet Surface and Wastewater Sites in Iowa*. National Groundwater Association, 4<sup>th</sup> International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water. Minneapolis, Minnesota, October 14, 2004. 151-157.
- Calderón-Preciado D., Jiménez-Cartagena C., Matamoros V., Bayona J. M. 2011. *Screening of 47 organic microcontaminants in agricultural irrigation waters and their soil loading*. Water Research. 45. 221-231.
- Calza P., Baudino S., Aigotti R., Baiocchi C., Pelizzetti E. 2003. *Ion trap tandem mass spectrometric identification of thiabendazole phototransformation products on titanium dioxide*. Journal of Chromatography A. 984. 59-66.
- Calza P., Sakkas V.A., Medana C., Baiocchi C., Dimou A., Pelizzetti E., Albanis T. 2006. *Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions*. Applied Catalysis B: Environmental. 67. 197-205.

- 
- Camacho-Muñoz M. D., Santos J. L., Aparicio I., Alonso E. 2010. *Presence of pharmaceutically active compounds in Doñana Park (Spain) main watersheds*. Journal of Hazardous Materials. 177. 1159-1162.
  - Cao W., Mehrvar M. 2011. *Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes*. Chemical Engineering Research and Design. 89. 1136-1143.
  - Capitán F., Alonso E., Avidad R., Capitán-Vallvey L.F., Vilchez J.L. 1993. *Determination of Thiabendazole Residues in Waters by Solid-Phase Spectrofluorometry*. Analytical Chemistry. 65. 1336-1339.
  - Caraco N.F., Cole J.J., Raymond P.A., Strayer D.L., Pace M.L., Findlay S.E.G., Fischer D.T. 1997. *Zebra mussel invasion in a large, turbid river: phytoplankton response to increased grazing*. Ecology. 78. 588-602.
  - Catalkaya E.C., Kargi F. 2007. *Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study*. Journal of Hazardous Materials. B139. 244-253.
  - Chalker-Scott L., Scott J., Titus J., Scalia J. 1994. *Influence of wide-range ultraviolet radiation upon behavior and mortality of Dreissena polymorpha*. Proceedings of the Fourth International Zebra Mussel Conference, Madison, WI. 161-177. En: Seaver R. W., Ferguson G. W., Gehrman W. H., Misamore M. J. 2009. *Effects of ultraviolet radiation on gametic function during fertilization in zebra mussels (Dreissena polymorpha)*. Journal of Shellfish Research. 28, 625-633.
  - CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro). *El mejillón cebra en la cuenca del Ebro*. Ministerio de Medio Ambiente. 28 de febrero de 2007.
  - CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro). *Manual de control para instalaciones afectadas*. Ministerio de Medio Ambiente. 27 de marzo de 2007.

- CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro). *Protocolo de desinfección de embarcaciones en masas de agua infectadas por mejillón cebra (Dreissena polymorpha)*. Noviembre de 2008.
- Chelme-Ayala P., Gamal El-Din M., Smith D.W. 2010. *Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process*. Water Research. 44. 2221-2228.
- Chen X., Ma W., Li J., Wang Z., Chen C., Ji H., Zhao J. 2011. *Photocatalytic Oxidation at Biocompatible pH values: Using O<sub>2</sub> as Main Oxidant in a Fenton-like Reaction*. Journal of Physical Chemistry. 115. 4089-4095.
- Chen Y., Liu Z., Wang Z., Xue M., Zhu X., Tao T. 2011. *Photodegradation of propranolol by Fe(III)-citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect of environmental media*. Journal of Hazardous Materials. 194. 202-208.
- CHJ (Confederación Hidrográfica del Júcar). *Protocolo de desinfección de embarcaciones y equipos en masas de agua infectadas por mejillón cebra, Dreissena polymorpha*.
- Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. 2010. *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. Water Research. 44. 2997-3027.
- Choubert J. M., Martin Ruel S., Esperanza M., Budzinski H., Miège C., Lagarrigue C., Coquery M. 2011. *Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants?*. Water Science and Technology. 63. 57-65.

- 
- Chuang L.-C., Luo C.-H., Huang S.-W., Wu Y.-C., Huang Y.-C. 2011. *Photocatalytic Degradation Mechanism and Kinetics of Caffeine in Aqueous Suspension of Nano-TiO<sub>2</sub>*. Advanced Materials Research. 214. 97-102.
  - Cığgin A.S., Rossetti S., Majone M. Orhon D. 2011. *Effect of feeding and sludge age on acclimated bacterial community and fate of slowly biodegradable substrate*. Bioresource Technology. 102. 7794-7801.
  - Colautti R. I., MacIsaac H. J. 2004. *A neutral terminology to define 'invasive' species*. Diversity and Distributions. 10. 135-141.
  - Coleman H.M., Marquis C.P., Scott J.A., Chin S.S., Amal R. 2005. *Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts*. Chemical Engineering Journal. 113. 55-63.
  - Collins T.J. 2002. *TAML Oxidant Activators: A New Approach to the Activation of Hydrogen Peroxide for Environmentally Significant Problems*. Accounts of Chemical Research. 35. 782-790.
  - Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poullos I., Mantzavinos D. 2008. *Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 83. 769-776.
  - Conn D. B., Simpson S. E., Minchin D., Lucy F. E. 2008. *Occurrence of Conchophthirus acuminatus (Protista: Ciliophora) in Dreissena polymorpha (Mollusca: Bivalvia) along the River Shannon, Ireland*. Biol. Invasions. 10, 149-156.
  - Conn K. E., Barber L. B., Brown G., Siegrist R. L. 2006. *Occurrence and Fate of Organic Contaminants during Onsite Wastewater Treatment*. Environmental Science and Technology. 40. 7358-7366.

- Correia F., Goetz V., Plantard G., Sacco D. 2011. *A Model for Solar Photocatalytic Mineralization*. Journal of Solar Energy Engineering. 133. 1-5.
- CSMA (Conferencia Sectorial de Medio Ambiente) *Estrategia nacional para el control del mejillón cebra*. Madrid, 6 de septiembre de 2007.
- Dalmázio I., Alves T.M.A., Augusti R. 2008. *An Appraisal on the Degradation of Paracetamol by TiO<sub>2</sub>/UV system in Aqueous Medium. Product Identification by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)*. Journal of Brazilian Chemical Society. 19. 81-88.
- Dantas R.F, Canterino M., Marotta R., Sans C., Esplugas S., Andreozzi R. 2007. *Bezafibrate removal by jeans of ozonation: primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment*. Water Research. 41. 2525-2532.
- Daughton C. G. 2003. *Cradle-to-Cradle Stewardship of Drugs for Minimizing Their Environmental Disposition While Promoting Human Health .I Rationale for and Avenues toward a Green Pharmacy*. Environmental Health Perspectives. 111. 757-774.
- Davezza M., Fabbri D., Bianco Prevot A., Pramauro E. 2011. *Removal of alkylphenols from polluted sites using surfactant-assisted soil washing and photocatalysis*. Environmental Science and Pollution Research International. 18. 783-789.
- David Gara P. M., Villata L. S., González M. C., Mártire D. O. 2009. Capítulo 6. *Ácidos húmicos: depuración natural y potenciales desarrollos tecnológicos*. Cuadernos de Investigación en la Ingeniería: Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales. Editorial Marfil. 1. 107-123.



- 
- Davies G., Fataftah A., Cherkasskiy A., Ghabbour E. A., Radwan A., Jansen S. A., Kolla S., Paciolla M. D., Sein L. T., Jr., Buermann W., Balasubramanian M., Budnick J., Xing B. 1997. *Tight metal binding by humic acids and its role in biomineralization*. Journal of Chemical Society. 4047-4060.
  - De Gusseme B., Vanhaecke L., Verstraete W., Boon N. 2011. *Degradation of acetaminophen by Delftia tsuruhatensis and Pseudomonas aeruginosa in a membrane bioreactor*. Water Research. 45. 1829-1837.
  - De Paula F. C. C. R., de Pietro A. C., Cass Q. B. 2008. *Simultaneous quantification of sulfamethoxazole and trimethoprim in whole egg samples by column-switching high-performance liquid chromatography using restricted access media column for on-line sample clean-up*. Journal of Chromatography A. 1189. 221-226.
  - Devanna K.M., Armenio P.M., Barrett C.A., Mayer C.M. 2011. *Invasive ecosystem engineers on soft sediment change the habitat preferences of native mayflies and their availability to predators*. Freshwater Biology. 56. 2448-2458.
  - Díaz-Cruz M.S., Barceló D. 2005. *LC-MS<sup>2</sup> trace analysis of antimicrobials in water, sediment and soil*. Trends in Analytical Chemistry. 24. 645-657.
  - Díaz-Cruz M.S., Barceló D. 2006. *Determination of antimicrobial residues and metabolites in the aquatic environment by liquid chromatography tandem mass spectrometry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 386. 973-985.
  - Díaz-Cruz M.S., Barceló D. 2008. *Trace organic chemicals contamination in ground water recharge*. Chemosphere. 72. 333-342.
  - Díaz-Cruz M.S., García-Galán M.J., Guerra P., Jelic A., Postigo C., Eljarrat E., Farré M., López de Alda, Petrovic M., Barceló D. 2009. *Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge*. Trends in Analytical Chemistry. 28. 1263-1275.

- Diniz M.S., Mauricio R., Petrovic M., López de Alda M.J., Amaral L., Peres I., Barceló D., Santana F. 2010. *Assessing the estrogenic potency in a Portuguese wastewater treatment plant using an integrated approach*. Journal of Environmental Sciences. 22. 1613-1622.
- Directiva 2000/60/CE. Directiva marco sobre el agua, 23 de octubre de 2000. Anexo COP, Decisión 2455/2001/CE de 20 de noviembre.
- Dodd M. C., Huang Ching-Hua. 2004. *Transformation of the Antibacterial Agent Sulfamethoxazole in Reactions with Chlorine: Kinetics, Mechanisms, and Pathways*. Environmental Science and Technology. 38. 5607-5615.
- Dodd M. C., Shah A. D., Von Gunten U., Huang Ching-Hua. 2005. *Interactions of Fluoroquinolone Antibacterial Agents with Aqueous Chlorine: Reactions Kinetics, Mechanisms, and Transformation Pathways*. Environmental Science and Technology. 39. 7065-7076.
- Dodd M. C., Huang Ching-Hua. 2007. *Aqueous chlorination of the antibacterial agent trimethoprim: Reaction kinetics and pathways*. Water Research. 41. 647-655.
- Drozdzyński D., 2008. *Studies on residues of pesticides used in rape plants protection in surface waters of intensively exploited arable lands in Wielkopolska province of Poland*. Ann. Agric. Environ. Med. 15. 231-235.
- Durán C., Viamonte A., Bernat Y., Díez-Antoñanzas L., Jiménez C., Anadón A. 2007. *Mejillón cebra en aguas de la Cuenca del Ebro*. ambiental. Revista nº 72, 44-50.
- Durán C., Anadón A. 2008. *The zebra mussel invasion in Spain and navigation rules*. Aquatic Invasions. 3. 315-324.

- Eggen R.I., Behra R., Burkhardt-Holm P., Escher B.I., Schweigert N. 2004. *Challenges in Eco toxicology*. Environmental Science and Technology. 38. 58A-64A.
- Eibes G., Cajthaml T., Moreira M.T., Feijoo G., Lema J.M. 2006. *Enzymatic degradation of anthracene, dibenzothiophene and pyrene by manganese peroxidase in media containing acetone*. Chemosphere. 64. 408-414.
- Eibes G., Debernardi G., Feijoo G., Moreira M. T., Lema J. M. 2010. *Oxidation of pharmaceutically active compounds by a ligninolytic fungal peroxidase*. Biodegradation. 1-12.
- Eisenberg G.M. 1943. *Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide*. Industrial and Engineering Chemistry. 15. 327-328.
- Eljarrat E., Barceló D. 2003. *Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples*. Trends in Analytical Chemistry. 22. 655-665.
- Eljarrat E., Barceló D. 2004. *Sample handling and analysis of brominated flame retardants in soil and sludge samples*. Trends in Analytical Chemistry. 23. 727-736.
- Elmolla E., Chaudhuri M. 2009. *Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution*. Journal of Chemical Society. 170. 666-672.
- Engelmann M.D., Bobier R.T., Hiatt T., Cheng I.F. 2003. *Variability of the Fenton reaction characteristics of the EDTA, DTPA, and citrate complexes of iron*. BioMetals. 16. 519-527.

- Englert B. 2007. *EPA Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS*. Engineering and Analysis Division (EPA). 1-72.
- Erickson B. E. 2002. *Analyzing the Ignored Environmental Contaminants*. Environmental Science and Technology. 36. 140-145.
- European Commission (Directorate-General Health and Consumer Protection). 2001. *Review report for the active substance thiabendazole*. 7603/VI/97.
- Farré M., Pérez S., Kantiani L., Barceló D. 2008. *Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment*. Trends in Analytical Chemistry. 27. 991-1007.
- Fatta-Kassinos D., Hapeshi E., Achilleos A., MERIC S., Gros M., Petrovic M., Barceló D. 2011. *Existence of Pharmaceutical Compounds in Tertiary Treated Urban Wastewater that is Utilized for Reuse Applications*. Water Resource Manage. 25. 1183-193.
- Felis E., Miksch K. 2009. *Removal of analgesic drugs from the aquatic environment using photochemical methods*. Water Science and Technology. 60. 2253-2259.
- Fenton H. J. H. 1894. *Oxidation of Tartaric Acid in presence of Iron*. Journal Chemical Society. 65. 899-910.
- Fernández-Ibáñez P., Sichel C., Polo-López M.I., Cara-García M., Tello J.C. 2009. *Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by Fusarium solani using TiO<sub>2</sub> slurry in solar CPC photo-reactors*. Catalysis Today. 144. 62-68.

- 
- Ferrer I., Thurman E.M., Zweigenbaum J. 2008. *EPA Method 1694: Agilent's 6410A LC/MS/MS Solution for Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS*. Agilent Technologies. 1-12.
  - Fincke O.M., Tylczak L.A. 2011. *Effects of zebra mussel attachment on the foraging behavior of a larval dragonfly, *Macromia illinoiensis**. *Ecological Entomology*. 36. 760-767.
  - Foster H.A., Ditta I.B., Varghese S., Steele A. 2011. *Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity*. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 90. 1847-1868.
  - Fraker L., Smith G. R. 2004. *Direct and Interactive Effects of Ecologically Relevant Concentrations of Organic Wastewater Contaminants on *Rana pipiens* Tadpoles*. *Environmental Toxicology*. 19. 250-256.
  - Fraleigh P.C., Matisoff G., Gubanich G., Hoffman G.L., Klerks P.L., McCall P.L., Stevenson R.C., Wenning M.E. 1991. *AWWA Zebra Mussel research project results*. *Proceedings-AWWA Annual Conference*. 103-117.
  - Fraleigh P.C., Van Cott W.R., Wenning M. E., DeKam J. A. 1993. *Effects of hypochlorite, permanganate, chloride dioxide, and chloramines on zebra mussel settling*. *Third International Zebra Mussel Conference: Agenda and Abstracts*. Toronto, Ontario.
  - Gaberell M., Chin Y.-P., Hug S.J., Sulzberger B. 2003. *Role of Dissolved Organic Matter Composition on the Photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) in the Presence of Iron*. *Environmental Science and Technology*. 37. 4403-4409.
  - Gao N.-Y., Deng Y., Zhao D. 2009. *Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) treatment*. *Journal of Hazardous Materials*. 164. 640-645.

- García-Araya J.F., Beltrán F.J., Aguinaco A. 2010. *Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO<sub>2</sub> catalysed processes*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 85. 798-804.
- García-Galán M.J., Villagrasa M., Díaz-Cruz M.S., Barceló D. 2010. *LC-QqLIT MS analysis of nine sulphonamides and one of their acetylated metabolites in the Llobregat River basin. Quantitative determination and qualitative evaluation by IDA experiments*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 397. 1325-1334.
- Georgi A., Schierz A., Trommler U., Horwitz C. P., Collins T. J., Kopinke F. D. 2007. *Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range*. Advances in Environmental Research. 8. 501-551.
- Giménez J., Curcó D., Queral M.A. 1999. *Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up*. Catalysis Today. 54. 229-243.
- Gogate P. R., Pandit A. B. 2004. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research. 8. 501-551.
- Gogniat G., Thyssen M., Denis M, Pulgarín C., Dukan S. 2006. *The bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity*. FEMS microbiology letters. 258. 18-24.
- González O., Sans C., Esplugas S. 2007. *Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates*. Journal of Hazardous Materials. 146. 459-464.
- González S., Müller J., Petrovic M., Barceló D., Knepper T. 2006. *Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors*. Environmental Pollution. 144. 926-932.

- 
- Grabowska J., Kotusz J., Witkowski A. 2010. *Alien invasive fish species in Polish waters: an overview*. *Folia Zoologica*. 59. 73-85.
  - Gros M., Petrović M., Barceló D. 2006. *Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 386. 941-952.
  - Gros M., Petrović M., Barceló D. 2007. *Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro River basin (Northeast Spain)*. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 26. 1553-1562.
  - Gros M., Petrović M., Barceló D. 2009. *Tracing Pharmaceutical Residues of Different Therapeutic Classes in Environmental Waters by using Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Automated Library Searching*. *Analytical Chemistry*. 91. 898-912.
  - Guinea E., Brillas E., Centellas F., Cañizares P., Rodrigo M.A., Sáez C. 2009. *Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation. A comparison*. *Water Research*. 43. 2131-2138.
  - Gumy D., Rincon A.G., Hajdu R., Pulgarin C. 2006a. *Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study*. *Solar Energy*. 80. 1376-1381.
  - Gumy D., Morais C., Bowen P., Pulgarin C., Giraldo S., Hajdu R., Kiwi J. 2006b. *Catalytic activity of commercial TiO<sub>2</sub> powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point*. *Applied Catalysis B: Environmental*. 63. 76-84.
  - Guo C., Xu J., He Y., Zhang Y., Wang Y. 2011. *Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over one-dimensional TiO<sub>2</sub> catalysts under simulated solar irradiation*. *Applied Surface Science*. 257. 3798-3803.

- Guohong X., Guoguang L., Dezhi S., Liqing Z. 2009. *Kinetics of Acetamiprid Photolysis in Solution*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 82. 129-132.
- Guzsvány V.J., Csanádi J.J., Lazić S.D., Gaál F.F. 2009. *Photocatalytic Degradation of the Insecticide Acetamiprid on TiO<sub>2</sub> Catalyst*. Journal of Brazilian Chemical Society. 20. 152-159.
- Gylienė O., Šalkauskas M., Juškėnas R. 1997. *The Use of Organic Acids as Precipitants for Metal Recovery from Galvanic Solutions*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 70. 111-115.
- Halling-Sorensen B., Nors Nielsen P., Lanzky P. F., Ingerslev F., Holten Lüzhoft H. C., Jorgensen S. E. 1998. *Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review*. Chemosphere. 36. 357-393.
- Hallstan S., Grandin U., Goedkoop W. 2010. *Current and modeled potential distribution of the zebra mussel (Dreissena polymorpha) in Sweden*. Biol. Invasions. 12. 285-296.
- Harir M., Gaspar A., Kanawati B., Fekete A., Frommberger M., Martens D., Kettrup A., El Azzouzi M., Schmitt-Kopplin Ph. 2008. *Photocatalytic reactions of imazamox at TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in water interfaces: Kinetic and photoproducts study*. Applied Catalysis B: Environmental. 84. 524-532.
- Hartmann J., Bartels P., Mau U., Witter M., Tümpling W., Hofmann J., Nietzsche. 2008. *Degradation of the drug diclofenac in water sonolysis in presence of catalysts*. Chemosphere. 70. 453-461.
- Heberer T. 2002. *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*. Toxicology Letters. 131. 5-17.



- 
- Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K. L. 1999. *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment*. The Science of the Total Environment. 225. 109-118.
  - Hoeger B., Köllner B., Dietrich D. R., Hitzfeld B. 2005. *Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (Salmo trutta f. fario)*. Aquatic Toxicology. 75. 53-64.
  - Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W. 1995. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chemical reviews. 95. 69-96.
  - Homem V., Alves A., Santos L. 2010. *Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments*. Science of the Total Environment. 408. 6272-6280.
  - Homem V., Santos L. 2011. *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices- A review*. Journal of Environmental Management. 92. 2304-2347.
  - Hopkins G.J. 1990. *The zebra mussel, Dreissena polymorpha: A photographic guide to the identification of microscopic veligers*. Water Resources Branch. 1-40. ISBN: 0-7729-6349-5.
  - Horvath T.G., Lamberti G.A., Lodge D.M., Perry W.L. 1996. *Zebra mussel dispersal in lake-stream systems: source-sink dynamics?*. Journal of the North American Benthological Society. 15. 564-575.
  - Horvath T.G., Crane L. 2010. *Hydrodynamic forces affect larval zebra mussel (Dreissena polymorpha) mortality in a laboratory setting*. Aquatic Invasions. 5. 379-385.
  - Ihoş M., Bocea G., Iovi A. 2005. *Use of Dimensionally Stable Anodes for the electrochemical Treatment of Textile Wastewaters*. Chemical Bulletin. 50. 83-86.

- Jelić A., Petrović M., Barceló D. 2009. *Multi-residue method for trace level determination of pharmaceutical samples using pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry*. Talanta. 80. 363-371.
- Jeschke P., Nauen R. 2008. *Neonicotinoids-from zero to hero in insecticide chemistry*. Pest management Science. 64. 1084-1098.
- Jia C., Wang Y., Zhang C., Qin Q. 2011. *UV-TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Degradation of Landfill Leachate*. Water Air Soil Pollution. 217. 375-385.
- Jin L. 1992. *Use of Decrease Air Pressure under Laboratory Conditions to Increase Zebra Mussel Mortality*. Technical Note. Section 2- Control Methods. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. ZMR-2-13.
- Jiraroj D., Unob F., Hagège A. 2006. *Degradation of Pb-EDTA complex by a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*. Water Research. 40. 107-112.
- Jobling S., Nolan M., Tyler C. R., Brighty G., Sumpter J. P. 1998. *Widespread Sexual Disruption in Wild Fish*. Environmental Science and Technology. 32. 2498-2506.
- Johnson L.E. 1995. *Enhanced early detection and enumeration of zebra mussel (Dreissena spp.) veligers using cross-polarized light microscopy*. Hydrobiologia. 312. 139-146.
- Jokela A., Ricciardi A. 2008. *Predicting zebra mussel fouling on native mussels from physicochemical variables*. Freshwater Biology. 53. 1845-1856.

- 
- Justino C., Marques A.G., Duarte K.R., Duarte A.C., Pereira R., Rocha-Santos T., Freitas A.C. 2010. *Degradation of phenols in olive oil mill wastewater by biological, enzymatic, and photo-Fenton oxidation*. Environmental Science and Pollution Research International. 17. 650-656.
  - Kaneco S., Li N., Itoh K., Katsumata H., Suzuki T., Ohta K. 2009. *Titanium dioxide mediated solar photocatalytic degradation of thiram in aqueous solution: Kinetics and mineralization*. Chemical Engineering Journal. 148. 50-56.
  - Kantiani L., Farré M., Barceló D. 2009. *Analytical methodologies for the detection of  $\beta$ -lactam antibiotics in milk and feed samples*. 28. 729-744.
  - Kayashima T., Katayama T. 2002. *Oxalic acid is available as a natural antioxidant in some systems*. Biochimica et Biophysica Acta. 1573. 1-3.
  - Kearney P.C., Muldoon M.T., Somich C.J., Ruth J.M., Voaden D.J. 1988. *Biodegradation of Ozonated Atrazine as a Wastewater Disposal System*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 36. 1301-1306.
  - Keener S., Luengo M., Banerjee S. 2009. *Provision of Water to the Poor in Africa. Experience with Water Standposts and the Informal Water Sector*. Working Paper 13. 1-89.
  - Keller R.P., Geist J., Jeschke J.M., Kühn I. 2011. *Invasive species in Europe: ecology, status and policy*. Environmental Sciences Europe. 23. 1-17.
  - Kenny J.R., Maggs J.L., Meng X., Sinnott D., Clarke S.E., Park B.K., Stachulski A.V. 2004. *Syntheses and Characterization of the Acyl Glucuronide and Hydroxy Metabolites of Diclofenac*. Journal Medicinal Chemistry. 47. 2816-2825.
  - Khetan S. K., Collins T. J. 2007. *Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry*. Chemical Reviews. 107. 2319-2364.

- Kiwi J., Pulgarín C., Peringer P., Grätzel M. 1993. *Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment*. Applied Catalysis B Environmental. 3. 85-99.
- Klamerth N., Miranda N., Malato S., Agüera A., Fernández-Alba A.R. 2009, Maldonado M.I., Coronado J.M. *Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild photo-Fenton and TiO<sub>2</sub>*. Catalysis Today. 144. 124-130.
- Klamerth N., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A.R. 2010a. *Application of Photo-Fenton as a Tertiary Treatment of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater*. Environmental Science and Technology. 44. 1792-1798.
- Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A.R. 2010b. *Degradation of fifteen emerging contaminants at  $\mu\text{g L}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents*. Water Research. 44. 545-554.
- Klamerth N., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A. 2011. *Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents*. Catalysis Today. 161. 241-246.
- Klauson D., Babkina J., Stepanova K., Krichevskaya M., Preis S. 2010. *Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin*. Catalysis Today. 151. 39-45.
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. 2009. *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. Environment International. 35. 402-417.
- Kochany J., Lipczynska-Kochany E. 2007. *Fenton reaction in the presence of humates. Treatment of highly contaminated wastewater at neutral pH*. Catalysis Environmental Technology. 28. 1007-1013.

- 
- Köck-Shulmeyer M., Ginebreda A., Postigo C., López-Serna R., Pérez S., Brix R., Llorca M., López de Alda M., Petrović M., Munné A., Tirapu L., Barceló D. 2011. *Wastewater reuse in Mediterranean semi-arid areas: The impact of discharges of tertiary treated sewage on the load of polar micro pollutants in the Llobregat river (NE) Spain*. Chemosphere. 82. 670-678.
  - Köck-Shulmeyer M., Ginebreda A., González S., Cortina J.L., López de Alda M., Barceló D. 2012. *Analysis of the occurrence and risk assessment of polar pesticides in the Llobregat River Basin (NE Spain)*. Chemosphere. 86. 8-16.
  - Kolar C. S., Lodge D. M. 2001. *Progress in invasion biology: predicting invaders*. Trends in Ecology and Evolution. 16. 199-204.
  - Kolpin D. W., Furlong M. T., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber L. B., Buxton H. T. 2002. *Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U. S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance*. Environmental Science and Technology. 36. 1202-1211.
  - Konstantinou I.K., Albanis T.A. 2003. *Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways*. Applied Catalysis B: Environmental. 42. 319-335.
  - Konstantinou I.K., Albanis T.A. 2004. *TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations*. Applied Catalysis B: Environmental. 49. 1-14.
  - Ku Y., Wang L.-S., Shen Y.-S. 1998. *Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*. Journal of Hazardous Materials. 60. 41-55.
  - Kumar P., Kumar S., Bhardwaj N.K., Choudhary A.K. 2011. *Advanced Oxidation of Pulp and Paper Industry Effluent*. International Conference on Environmental and Agriculture Engineering. 15. 170-178.

- Kümmerer K. 2004. *Resistance in the environment*. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 54. 311-320.
- Kuster M., López de Alda M.J., Barceló D. 2004. *Analysis and distribution of estrogens and progestogens in sewage sludge, soils and sediments*. Trends in Analytical Chemistry. 23. 790-798.
- Kuster M., López de Alda M.J., Hernando M.D., Petrovic M., Martín-Alonso J., Barceló D. 2008. *Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)*. Journal of Hydrology. 358. 112-123.
- Kuster M., Azevedo D.A., López de Alda M.J., Aquino Neto F.R., Barceló D. 2009a. *Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil)*. Environment International. 35. 997-1003.
- Kuster M., Azevedo D.A., López de Alda M.J., Aquino Neto F.R., Barceló D. 2009b. *Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated waters*. Journal of Chromatography A. 1216. 520-529.
- Kuster M., De la Cal A., Eljarrat E., López de Alda M.J., Barceló D. 2010. *Evaluation of two aquatic passive sampling configurations for their suitability in the analysis of estrogens in water*. Talanta. 83. 493-499.
- Kwon B.G., Kim E., Lee J.H. 2009. *Pentachlorophenol decomposition by electron beam process enhanced in the presence of Fe(III)-EDTA*. Chemosphere. 74. 1335-1339.

- 
- Lajtner J., Lucic A., Marusic M., Erben R. 2008. *The effects of the trematode *Bucephalus polymorphus* on the reproductive cycle of the zebra mussel *Dreissena polymorpha* in the Drava River*. Acta Parasitologica. 53, 85-92.
  - Lee C., Sedlak D. L. 2009. *A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)-phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 311. 1-6.
  - Lee Y., Lee W. 2010. *Degradation of trichloroethylene by Fe(II) chelated with cross-linked chitosan in a modified Fenton reaction*. Journal of Hazardous Materials. 178. 187-193.
  - Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. 1993. *Photochemical Processes for Water Treatment*. Chemical Reviews. 93. 671-698.
  - Li W., Lu S., Chen N., Meyer Gu X., Qiu Z., Fan J., Lin K. 2009. *Photo-degradation of clofibric acid by ultraviolet light irradiation at 185 nm*. Water Science and Technology. 60. 2983-2989.
  - Lin Y., Ferronato C., Deng N., Chovelon J.-M. 2011. *Study of benzylparaben photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis B: Environmental. 104. 353-360.
  - Lipczynska-Kochany E., Kochany J. 2008. *Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH*. Chemosphere. 73. 745-750.
  - Liu J., Gao H., Liu S. 2011. *Decolorization of methylene blue dye wastewater by Fenton's reagent*. Advanced Materials Research. 295-297. 1447-1450.
  - Liu R., Chiu H.M., Shiau C-S., Yeh RY-L., Hung Y-T. 2007. *Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes*. Dyes and Pigments. 73. 1-6.

- López-Roldán R., López de Alda M., Gros M., Petrovic M., Martín-Alonso J., Barceló D. 2010. *Advanced monitoring of pharmaceuticals and estrogens in the Llobregat River basin (Spain) by liquid chromatography-triple quadrupole-tandem mass spectrometry in combination with ultra performance liquid chromatography-time of flight-mass spectrometry*. Chemosphere. 80. 1337-1344.
- Lucy F., Sullivan M., Minchin D. 2005. *Nutrient and the Zebra Mussel Population in Lough Key*. Environmental Protection Agency. 1-160.
- Ludyanskiy M. L., McDonald D., MacNeill D. 1993. *Impact of the zebra mussel, a Bivalve Invader*. Bioscience. 43, 533-544.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Campos A. 2000. *Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers*. Applied Catalysis B: Environmental. 28. 163-174.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. 2002. *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. Applied Catalysis B: Environmental. 37. 1-15.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcón D., Maldonado M. I., Cáceres J., Gernjak W. 2003a. *Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview*. Solar Energy. 75. 329-336.
- Malato S., Cáceres J., Fernández-Alba A.R., Piedra L., Hernando M.D., Agüera A., Vial J. 2003b. *Photocatalytic Treatment of Diuron by Solar Photocatalysis: Evaluation of Main Intermediates and Toxicity*. Environmental Science and Technology. 37. 2516-2524.
- Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. 2009. *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. Catalysis Today. 147. 1-59.



- 
- Maldonado M.I., Malato S., Pérez-Estrada L.A., Gernjak W., Oller I., Doménech X. 2006. *Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor*. Journal of Hazardous Materials. B138. 363-369.
  - Maldonado M.I., Passarinho P.C., Oller I., Gernjak W., Fernández P., Blanco J., Malato S. 2007. *Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO<sub>2</sub> and Fenton plus photo-Fenton in a solar*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 185. 354-363.
  - Mantzavinos D., Psillakis E. 2004. *Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 79. 431-454.
  - Mao Y., Schöneich C., Asmus K.-D. 1991. *Identification of Organic Acids and Other Intermediates in Oxidative Degradation of Chlorinated Ethanes on TiO<sub>2</sub> Surfaces en Route to Mineralization. A Combined Photocatalytic and Radiation Chemical Study*. Journal of Physical Chemistry. 95. 10080-10089.
  - Martins R.C., Quinta-Ferreira R.M. 2011. *Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies*. Chemical Engineering Science. 66. 3243-3250.
  - Marugán J., Van Grieken R., Pablos C., Sordo C. 2010. *Analogies and differences between photocatalytic oxidation of chemicals and photocatalytic inactivation of microorganisms*. Water Research. 44. 789-796.
  - Masomboon N., Ratanatamskul C., Lu M.-C. 2011. *Kinetics of 2,6-dimethylaniline oxidation by various Fenton processes*. Journal of Hazardous Materials. 192. 347-353.
  - Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Nakamura N., Komine T. 1988. *Continuous-Sterilization System That Uses Photoconductor Powders*. Applied and Environmental Microbiology. 54. 1330-1333.

- Maxwell L. 1992. *The biology, Invasion and Control of the Zebra Mussel (Dreissena polymorpha) in North America*. Ostego lake Watershed Planning Report nº3. 1-29.
- Maxwell W.A., Brody G.. 1971. *Antifungal Activity of Selected Benzimidazole Compounds*. Applied Microbiology. 21. 944-945.
- McMahon R., Ussery T. A., Clarke M. 1994. *Review of Zebra Mussel Control Methods*. Technical Note. Section 2- Control Methods. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. ZMR-2-14.
- McMahon R. F., Ussery T. A. 1995. *Thermal tolerance of zebra mussels (Dreissena polymorpha) relative to rate of temperature increase and acclimation temperature*. US Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS. NITS No. AD A293 154. Technical Report EL-95-10.
- Miguel N., Ormad M.P., Mosteo R., Ovelleiro J.L. 2012. *Photocatalytic Degradation of Pesticides in Natural Water: Effect of Hydrogen Peroxide*. International Journal of Photoenergy. 2012. 1-11.
- Miller A. C., Payne B. S., McMahon R.F. 1992. *Zebra Mussels: Biology, Ecology, and Recommended Control Strategies*. Technical Note. Section 1- Environmental Testing. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. ZMR-1-01.
- Miller E.B., Watzin M.C. 2007. *The Effects of Zebra Mussels on the Lower Planktonic Foodweb in Lake Champlain*. Journal of Great Lakes research. 33. 407-420.
- Minchin D., Maguire C., Rosell R. 2003. *The zebra mussel (Dreissena polymorpha Pallas) invades Ireleand: Human mediated vectors and the potential for rapid intranational dispersal*. Biology and Environment: Proceedings of the Royal Irish Academy. 103B. 23-30.

- 
- Minero C., Pelizzetti E. 1994. *Reactions of Hexafluorobenzene and Pentafluorophenol Catalyzed by Irradiated TiO<sub>2</sub> in Aqueous Suspensions*. Langmuir. 10. 692-698.
  - Minguez L., Molloy D. P., Guérolde F., Giambérini L. 2011. *Zebra mussel (Dreissena polymorpha) parasites: Potentially useful bioindicator of freshwater quality?*. Water Research. 45. 665-673.
  - Molden D. 2007. *Evaluación exhaustiva del manejo del Agua en Agricultura. Agua para la Alimentación, Agua para la Vida*. Londres: Earthscan y Colombo: Instituto Internacional del Manejo del Agua.
  - Moreno A., Castro C., Centeno A., Giraldo S. 2011. *Cinética de la Desinfección Fotocatalítica de Agua contaminada con E. coli. Efecto de la Concentración del Fotocatalizador y la Potencia de Irradiación*. Información Tecnológica. 22. 69-78.
  - Murillo R., Sarasa J., Lanao M., Ovelleiro J.L. 2010. *Degradation of chlorpyrifos in water by advanced oxidation processes*. Water Science and Technology. 10. 1-16.
  - Murthy N. B. K., Moza P. N., Hustert K., Raghu K., Kettrup A. 1996. *Photolysis of thiabendazole in aqueous solution and in the presence of fulvic and humic acids*. Chemosphere. 33. 1915-1920.
  - Neyens E., Baeyens J. 2003. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials. B98. 33-50.
  - Ngah W.S.W., Endud C.S., Mayanar R. 2002. *Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads*. Reactive and Functional Polymers. 50. 181-190.

- Ngah W.S.W., Fatinathan S. 2006. *Chitosan flakes and chitosan-GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. 277. 214-222.
- Ngah W.S.W., Fatinathan S. 2008. *Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads*. Chemical Engineering Journal. 143. 62-72.
- Nichols S.J. 1996. *Variations in the Reproductive Cycle of Dreissena polymorpha in Europe, Russia and North America*. American Zoologist. 36. 311-325.
- Noonburg E.G., Shuter B.J., Abrams P.A. 2003. *Indirect effects of zebra mussels (Dreissena polymorpha) on the planktonic food web*. Canadian journal of fisheries and aquatic sciences. 60. 1353-1368.
- O'Neill C.R. Jr., MacNeill. 1991. *The Zebra Mussels (Dreissena polymorpha)*. New York Sea Grant Extension Specialist. Cornell University. State University of New York.
- O'Neill, C.R. Jr. 1993. *Control of Zebra Mussels in Residential Water Systems*. New York Sea Grant Extension Specialist. Cornell University. State University of New York.
- O'Neill, C.R. Jr. 1996. *The Zebra Mussel. Impacts and Control*. Cornell Cooperative Extension, Information Bulletin, nº 238. New York Sea Grant. Cornell University. State University of New York.
- Oliveira R., Almeida M.F., Santos L., Madeira L.M. 2006. *Experimental design of 2,4-dichlorophenol oxidation by Fenton's reaction*. Industrial and Engineering Chemistry Research. 45. 1266-1276.

- 
- Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L.A., Sánchez-Pérez J.A., Malato S. 2006. *Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale*. Journal of Hazardous Materials. B138. 507-517.
  - Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. 2011. *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review*. Science of the Total Environment. 409. 4141-4166.
  - Ou X., Quan X., Chen S., Zhao H., Zhang Y. 2007. *Atrazine Photodegradation in Aqueous Solution Induced by Interaction of Humic Acids and Iron: Photoformation of Iron (II) and Hydrogen Peroxide*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 55. 8650-8656.
  - Ou X., Chen S., Quan X., Zhao H. 2009. *Photochemical activity and characterization of the complex of humic acids with iron (III)*. Journal of Geochemical Exploration . 102. 49-55.
  - Özdemir C., Tezcan H., Sahinkaya S., Kalipci E. 2010. *Pretreatment of Olive Oil Mill Wastewater by Two Different Applications of Fenton Oxidation Processes*. Clean-Soil, Air, Water. 38. 1152-1158.
  - Palau A., Cia I., Fargas D., Bardina M., Massuti S. 2003. *Resultados preliminares sobre ecología básica y distribución del mejillón cebra en el embalse de Riba-roja (río Ebro)*. UPH Ebro-Pirineos (ENDESA Generación) y Dirección de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible (ENDESA Servicios).
  - Pallas P. S. *A voyage to various Places in the Russian State*. Editorial Saint Petersburg (Russia), 1771. En: Ludyanskiy M. L., McDonald D., MacNeill D. 1993. *Impact of the zebra mussel, a Bivalve Invader*. Bioscience. 43, 533-544.

- Papadaki M., Emery R.J., Abu-Hassan M.A., Díaz-Bustos A., Metcalfe I.S., Mantzavinos D. 2004. *Sonocatalytic oxidation processes for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents*. Separation and Purification Technology. 34. 35-42.
- Paul T., Miller P.L., Strathmann T.J. 2007. *Visible-Light-Mediated TiO<sub>2</sub> Photocatalysis of Fluoroquinolone Antibacterial Agents*. Applied Catalysis B: Environmental. 47. 219-256.
- Payne B. S. 1992. *Aerial Exposure and Mortality of Zebra Mussels*. Technical Note. Section 2- Control Methods. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. ZMR-2-10.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S. 2004. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental. 47. 219-256.
- Pereira R.D.O., Postigo C., López de Alda M., Daniel L.A., Barceló D. 2011a. *Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products*. Chemosphere. 82. 789-799.
- Pereira R.D.O., López de Alda M., Joglar J., Daniel L.A., Barceló D. 2011b. *Identification of new ozonation disinfection byproducts of 17 $\beta$ -estradiol and estrone in water*. Chemosphere. 84. 1535-1541.
- Pérez G., Fernández-Alba A. R., Urtiaga A. M., Ortiz I. 2010. *Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment*. Water Research. 44. 2763-2772.
- Pérez M.H., Peñuela G., Maldonado M.I., Malato O., Fernández-Ibáñez P., Oller I., Gernjak W., Malato S. 2006. *Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes*. Applied Catalysis B: Environmental. 64. 272-281.

- 
- Pérez S., Barceló D. 2008. *Applications of LC-MS to quantitation and evaluation of the environmental fate of chiral drugs and their metabolites*. Trends in Analytical Chemistry. 27. 836-846.
  - Peribáñez M. A., Elrío M. L., Gracia M. J., Fernández de Luco D., Castillo J. A., Lucientes J., Cia, I. 2006. *Phyllodistomum folium (Trematoda: Gorgoderidae) infecting zebra mussels (Dreissena polymorpha) in the Ebro River, Spain*. Parasitology International. 55. 143-145.
  - Petrović M., González S., Barceló D. 2003. *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*. Trends in Analytical Chemistry. 22. 685-696.
  - Petrović M., Eljarrat E., López de Alda M.J., Barceló D. 2004. *Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data*. Analytical Bioanalytical Chemistry. 378. 549-562.
  - Petrović M., Hernando M.D., Díaz-Cruz M.S., Barceló D. 2005. *Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review*. Journal of Chromatography A. 1067. 1-14.
  - Petrovic M., López de Alda M.J., Díaz-Cruz S., Postigo C., Radjenovic J., Gros M., Barceló D. 2009. *Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration*. Philosophical Transactions of The Royal Society. 367. 3979-4003.
  - Petrovic M., Farré M., López de Alda M., Pérez S., Postigo C., Köck M., Radjenovic J., Gros M., Barceló D. 2010. *Recent trends in the liquid chromatography-mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples*. Journal of Chromatography A. 1217. 4004-4017.

- Petrovic M., Ginebreda A., Acuña V., Batalla R.J., Elosegi A., Guasch H., López de Alda M., Marcé R., Muñoz I., Navarro-Ortega A., Navarro E., Vericat. 2011. *Combined scenarios of chemical and ecological quality under water scarcity in Mediterranean rivers*. Trends in Analytical Chemistry. 30. 1269-1278.
- Phillips S. Darland T., Sytsma M. 2005. *Potential Economic Impacts of Zebra mussels on the Hydropower Facilities in the Columbia River Basin*. Aquatic Nuisance Species Project. Pacific States Marine Fisheries Commission. 1-22.
- Pignatello J., Liu D., Huston P. 1999. *Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction*. Environmental Science and Technology .33. 1832-1839.
- Pignatello J.J., Oliveros E. MacKay A. 2006. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 36. 1-84.
- Pitarch E., Portolés T., Marín J. M., Ibáñez M., Albarrán F., Hernández F. 2010. *Analytical strategy based on the use of liquid chromatography and gas chromatography with triple-quadrupole and time-of-flight MS analyzers for investigating organic contaminants in wastewater*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 397. 2763-2776.
- Pocostales J.P., Álvarez P.M., Beltrán F.J.. 2010. *Kinetic modelling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water*. Chemical Engineering Journal. 164. 70-76.
- Pomati F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli R., Vigetti D., Rossetti C., Calamari D. 2006. *Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells*. Environment International. 36. 75-84.



- Postigo C., López de Alda M. J., Barceló D. 2008a. *Fully Automated Determination in the Low Nanogram per Liter Level of Different Classes of Drugs of Abuse in Sewage Water by On-Line Solid-Phase Extraction-Liquid Chromatography-Electrospray-Tandem Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry. 80. 3123-3134.
- Postigo C., López de Alda M. J., Barceló D. 2008b. *Analysis of drugs of abuse and their human metabolites in water by LC-MS<sup>2</sup>: A non-intrusive tool for drug abuse estimation at the community level*. Trends in Analytical Chemistry. 27. 1053-1069.
- Postigo C., López de Alda M. J., Barceló D. 2010a. *Drugs of abuse and their metabolites in the Ebro River basin: Occurrence in sewage and surface water, sewage treatment plants removal efficiency, and collective drug usage estimation*. Environment International. 36. 75-84.
- Postigo C., López de Alda M. J., Barceló D., Ginebreda A., Garrido T., Fraile J. 2010b. *Analysis and occurrence of selected medium to highly polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE Spain): An approach based on on-line solid phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry detection*. Journal of Hydrology. 383. 83-92.
- Postigo C., López de Alda M. J., Barceló D. 2011. *Evaluation of drugs of abuse use and trends in a prison through wastewater analysis*. Environment International. 37. 49-55.
- Price R.J., Scott M.P., Walters D.G., Stierum R.H. 2004. *Effect of thiabendazole on some rat hepatic xenobiotic metabolising enzymes*. Food and Chemical Toxicology. 42. 899-908.
- Punyapalakul P., Sitthisorn Th. 2010. *Removal of Ciprofloxacin and Carbamazepine by Adsorption on Functionalized Mesoporous Silicates*. World Academy of Science, Engineering and Technology. 69. 546-550.

- Qamar M., Saquib M., Muneer M. 2005a. *Photocatalytic degradation of two selected dye derivates, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Dyes and Pigments. 65. 1-9.
- Qamar M., Saquib M., Muneer M. 2005b. *Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivates, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions*. Desalination. 186. 255-271.
- Race T., Miller A. C. 1992. *Thermal Sprayed Coatings*. Technical Note. Section 2- Control Methods. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. ZMR-2-01.
- Radjenovic J., Petrovic M., Barceló D. 2007. *Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor*. Analytical and Bionalytical Chemistry. 387. 1365-1377.
- Radjenovic J., Bagastyo A., Rozendal R. A., Mu Y., Keller J., Rabaey K. 2011. *Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>-coated titanium anodes*. Water Research. 45. 1579-1586.
- Rajagopal S., Van der Velde G., Jenner H. A. 2002. *Effects of low-level chlorination on zebra mussel, Dreissena polymorpha*. Water Research. 36, 3029-3034.
- Ravi Kumar M.N.V., Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C., Sachiwa H., Domb A.J. 2004. *Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives*. Chemical Reviews. 104. 6017-6084.
- Reinhold D., Vishwanathan S., Park J. J., Oh D., Saunders F. M. 2010. *Assessment of plant-driven removal of emerging organic pollutants by duckweed*. Chemosphere. 80. 687-692.

- 
- Rengifo-Herrera J.A., Sanabria J., Machuca F., Dierolf C.F., Pulgarín C., Orellana G. 2007. *A comparison of Solar Photocatalytic Inactivation of Waterborne E.coli Using Tris (2,2'-bipyridine)ruthenium(II), Rose Bengal, and TiO<sub>2</sub>*. Journal of Solar Energy Engineering. 129. 135-140.
  - Rickman K.A., Mezyk S.P. 2010. *Kinetics and mechanisms of sulphate radical oxidation of  $\beta$ -lactam antibiotics in water*. Chemosphere. 81. 359-365.
  - Rinaudo M. 2006. *Chitin and Chitosan: Properties and applications*. Progress in polymer science. 31. 603-632.
  - Rivas J., Encinas A., Beltrán F., Graham N. 2011. *Application of advanced oxidation processes to doxycycline and norfloxacin removal from water*. Journal of Environmental Science and Health Part A. 46. 944-951.
  - Rivas F.J., Beltrán F.J., Encinas A. 2012. *Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis*. Journal of Environmental Management. 100. 10-15.
  - Rizzo L., MERIC S., Guida M., Kassinos D., Belgiorno V. 2009. *Heterogeneous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals*. Water Research. 43. 4070-4078.
  - Robinson L., Kuhlo M., Dardeau E.A., Bivens T. 1998. *Design of an In-line Backwash Filtration System for Barkley Dam, Kentucky*. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. ZMR-3-20.
  - Rodríguez E.M., Fernández G., Álvarez P.M., Hernández R., Beltrán F.J. 2011. *Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source*. Applied Catalysis B: Environmental. 102. 572-583.

- Rodriguez F.J., Núñez L.A. 2011. *Characterization of aquatic humic substances*. Water and Environment Journal. 25. 163-170.
- Rodriguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C. 2002. *Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 151. 129-135.
- Rodríguez-Mozaz S., López de Alda M.J., Barceló D. 2007. *Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water*. Journal of Chromatography A. 1152. 97-115.
- Rosal R., Rodríguez A., Perdigón-Melón J. A., Petre A., García-Calvo E., Gómez M. J., Agüera A., Fernández-Alba A. R. 2009. *Drugs of abuse and their metabolites in the Ebro River basin: Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation*. Chemosphere. 74. 825-831.
- Rossner A., Snyder S. A., Knappe D. R. U. 2009. *Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents*. Water Research. 43. 3787-3796.
- Sabour M.R, Lak M.G., Rabhani O. 2011. *Evaluation of the main parameters affecting the Fenton oxidation process in municipal landfill leachate treatment*. Waste management and Research. 29. 397-405.
- Salihovic S., Mattioli L., Lindström G., Lind L., Lind P.M. Van Bavel B. 2012. *A rapid method for screening of the Stockholm Convention POPs in small amounts of human plasma using SPE and HRGC/HRMS*. Chemosphere. 86. 747-753.

- 
- Samarghandi M.R., Nouri J., Mesdaghinia A.R., Mahvi A.H., Nasser S., Vaezi F. 2007. *Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes*. International Journal Environmental Science Technology. 4. 19-25.
  - Santos-Juanes L., Ballesteros M.M., Ortega E., Cabrera A., Román I.M., Casas J.L., Sánchez J.A. 2011. *Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency*. Journal of Hazardous Materials. 186. 1924-1929.
  - Sarria V., Kenfack S., Guillod O., Pulgarin C. 2003. *An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 159. 89-99.
  - Schirmer K. 2011. *Identifying biological effects of organic contaminants in surface- and groundwater*. Applied Geochemistry. 26. S337-S339.
  - Scott J.P., Ollis D.F. 1995. *Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations*. Environmental Progress. 14. 88-103.
  - Seaver R. W., Ferguson G. W., Gehrmann W. H., Misamore M. J. 2009. *Effects of ultraviolet radiation on gametic function during fertilization in zebra mussels (Dreissena polymorpha)*. Journal of Shellfish Research. 28, 625-633.
  - Sillanpää M. 1996. *Complexing agents in wastewater effluents of six Finnish pulp and paper mills*. Chemosphere. 33. 293-1302.
  - Sillanpää M., Kuerniawan T.A., Lo W-h. 2011. *Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP)*. Chemosphere. 83. 1443-1460.

- Silva E., Rajapakse N., Kortenkamp A. 2002. *Something from "Nothing"-Eight Weak Estrogenic Chemicals Combined at Concentrations below NOECs Produce Significant Mixture Effects*. Environmental Science and Technology. 36. 1751-1756.
- Simon K.S., Townsend C.R. 2003. *Impacts of freshwater invaders at different levels of ecological organization, with emphasis on salmonids and ecosystem consequences*. Freshwater Biology. 48. 982-994.
- SIPCAM. Epik®. *Insecticida sistémico y de contacto de nueva generación*. Inscrito en el Registro oficial de productos y materiales fitosanitarios con el número 23.377/14.
- Soler J., García-Ripoll A., Hayek N., Miró P., Vicente R., Arques A., Amat A.M. 2009. *Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides*. Water Research. 43. 4441-4450.
- Soon A.N., Hameed B.H. 2011. *Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process*. Desalination. 269. 1-16.
- Sordo C., Van Grieken R., Marugán J., Fernández-Ibáñez P. 2010. *Solar photocatalytic disinfection with immobilised TiO<sub>2</sub> at pilot-plant scale*. Water Science and Technology. 61. 507-512.
- Sörensen M., Zurell S., Frimmel F.H. 1998. *Degradation Pathway of the Photochemical Oxidation of Ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-process*. Acta hydrochimica et hydrobiologica. 26. 109-115.
- Souza C.P., Almeida B.C., Colwell R.R., Rivera I.N.G. 2011. *The Importance of Chitin in the Marine Environment*. Marine Biotechnology. 13. 823-830.

- 
- Sprecher S. L., Getsinger K. D. 2000. *Zebra Mussel Chemical Control Guide*. US Army Corps of Engineers. Engineer Research and Development Center.
  - Sun Y., Pignatello J. 1993. *Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV*. Environmental Science and Technology. 27. 304-310.
  - Swei A., Ostfeld R. S., Lane R. S., Briggs C. J. 2011. *Effects of an invasive forest pathogen on abundance of ticks and their vertebrate hosts in a California Lyme disease focus*. Oecologia. 166. 91-100.
  - Tao X., Su J., Wang L., Chen J.-F. 2008. *A new heterogeneous catalytic system for wastewater treatment: Fe-immobilized polyelectrolyte microshells for accumulation and visible light-assisted photooxidative degradation of dye pollutants*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 280. 186-193.
  - Trgovcich B., Kirsch E.J. 1983. *Characteristics of activated sludge effluents before and after breakpoint chlorination*. Journal Water Pollutant Control Federation. 55. 966-976xc.
  - Trujillo D., Font X., Sánchez A. 2006. *Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes*. Journal of Hazardous Materials. B138. 201-204.
  - UNESCO-WWAP 2003. *Water for people, water for life*. Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los Recursos Hídricos en el mundo- The World Water Assesment Report.
  - UNESCO-WWAP 2009. *Water in a changing World*. The World Water Development Report 3.

- Valcárcel Y., González Alonso S., Rodríguez-Gil J. L., Romo Maroto R., Gil A., Catalá M. 2011. *Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/anti-inflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain*. Chemosphere. 82. 1062-1071.
- Valentine R.L., Wang H.C.A. 1998. *Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide*. Journal of Environmental Engineering. 124. 31-38.
- Van Benschoten J. E., Jensen J. N., Brady T. J., Lewis D. P., Sferrazza J., Neuhauser E. F. 1993. *Response of zebra mussel veligers to chemical oxidants*. Water Research. 27, 575-582.
- Van Grieken R., Marugán J., Sordo C., Pablos C. 2009. *Comparison of the photocatalytic disinfection of E. coli suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors*. Catalysis Today. 144. 48-54.
- Van Grieken R., Marugán J., Pablos C., Furones L., López A. 2010. *Comparison between the photocatalytic inactivation of Gram-positive E. faecalis and Gram-negative E. coli faecal contamination indicator microorganisms*. Applied Catalysis B: Environmental. 100. 212-220.
- Van Nuijs A.L.N., Castiglioni S., Tarcomnicu I., Postigo C., López de Alda M., Neels H., Zuccato E., Barceló D., Covaci A. 2011. *Illicit drug consumption estimations derived from wastewater analysis: A critical review*. Science of the Total Environment. 409. 3564-3577.
- Vane J. R., Botting R. M. 1998. *Anti-inflammatory drugs and their mechanism of action*. Inflammation Research. 47. 78-87.



- 
- Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. 2010. *Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options*. Journal of Hydrology. 389. 416-428.
  - Vilar V.J.P., Pinh L.X., Pintor A.M.A., Boaventura R.A.R. 2011. *Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes*. Solar Energy. 85. 1927-1934.
  - Vincent T., Spinelli S., Guibal E. 2003. *Chitosan Supported Palladium Catalyst. II. Chlorophenol Dehalogenation*. Industrial Engineering Chemistry Research. 42. 5968-5976.
  - Vincent T., Guibal E. 2004. *Chitosan-Supported Palladium Catalyst. 5. Nitrophenol Degradation Using Palladium Supported on Hollow Chitosan Fibers*. Environmental Science Technology. 38. 4233-4240.
  - Vogna D., Marotta R., Napolitano A., Andreozzi R., d'Ischia M. 2004. *Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone*. Water Research. 38. 414-422.
  - Vukosav P., Tomišić V., Mlakar M. 2010. *Iron (III)-Complexes Engaged in the Biochemical Processes in Seawater. II. Voltammetry of Fe(III)-Malate Complexes in Model Aqueous Solution*. Electroanalysis. 22. 2179-2186.
  - Wang P., He Yi-Liang, Huang Ching-Hua. 2011. *Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine*. Water Research. 45. 1838-1846.
  - Wang Z., Chen K., Li J., Mo. L., Wang Q. 2011. *The removal of COD from bleaching effluents by Fenton's reagent: Effect of system parameters and kinetic study*. Environmental Progress and Sustainable Energy. 30. 168-176.

- Weigel. S., Kuhlmann. J., Hühnerfuss. H. 2002. *Drugs and care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea*. The Science of the Total Environment. 295. 131-141.
- Wen X., Jia Y., Li J. 2010. *Enzymatic degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude manganese peroxidase prepared from Phanerochaete chrysosporium*. Journal of Hazardous Materials. 177. 924-928.
- Weston A., Caminada D., Galicia H., Fent K. 2009. *Effects of lipid-lowering pharmaceuticals bezafibrate and clofibric acid on lipid metabolism in fathead minnow (Pimephales promelas)*. Environmental Toxicology and Chemistry. 28. 2648-2655.
- Wiszniowski J., Robert D., Surmacz-Gorska J., Miksch K., Weber J.V. 2006. *Landfill leachate treatment methods: A review*. Environmental Chemistry Letters. 4. 51-61.
- Wojtal-Frankiewicz A., Siczko A., Izydorczyk K., Jurczak T., Frankiewicz P. 2010. *Competitive Influence of Zebra Mussel (Dreissena polymorpha) on Daphnia longispina Population Dynamics in the Presence of Cyanobacteria*. International review of hydrobiology. 95. 313-329.
- Wollenberger L., Halling-Sorensen B., Kusk K.O. 2000. *Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to Daphnia magna*. Chemosphere. 40. 723-730.
- Wong S., Miller A. C. 1992. *High-Pressure Water Jetting and Carbon Dioxide Pellet Blasting*. Technical Note. Section 2- Control Methods. US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. ZMR-2-04.
- Xue X., Hanna K., Despas C., Wu F., Deng N. 2009. *Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at neutral pH*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 311. 29-35.

- 
- Yang L., Yu L.E., Ray M.B. 2008. *Degradation of paracetamol in aqueous solution by TiO<sub>2</sub> photocatalysis*. Water Research. 42. 3480-3488.
  - Yeh C. K.-J., Chen W.-S., Chen W.-Y. 2004. *Production of Hydroxyl Radicals from the Decomposition of Hydrogen Peroxide Catalyzed by Various Iron Oxides at pH 7*. Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management. 8. 161-165.
  - Yuan F., Hu C., Hu X., Wei D., Chen Y. Qu J.. 2011. *Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*. Journal of Hazardous Materials. 185. 1256-1263.
  - Zaiko A., Paskauskas R. Krevs A. 2010. *Biogeochemical alteration of the benthic environment by the zebra mussel Dreissena polymorpha (Pallas)*. Oceanologia. 52. 649-667.
  - Zapata A., Oller I., Sirtori C., Rodríguez A., Sánchez-Pérez J.A., López A., Mezcua M., Malato S. 2010. *Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment*. Chemical Engineering Journal. 160. 447-456.
  - Zaviska F., Drogui P., Mercier G. 2009. *Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants*. Revue des sciences de l'eau. 22. 535-564.
  - Zhang X., Wu F., Wu X., Chen P., Deng N. 2008. *Photodegradation of acetaminophen in TiO<sub>2</sub> suspended solution*. Journal of Hazardous Materials. 157. 300-307.
  - Zhou L., Hu J., Zhong H., Li X. 2011. *Study of phenol removal using fluidized-bed Fenton process*. Chemical Engineering Research and Design. 90. 377-382.

- Zhou X. F., Dai C. M., Zhang Y. L., Surampalli R. Y., Zhang T. C. 2011. *A preliminary study on the occurrence and behaviour of carbamazepine (CBZ) in aquatic environment of Yangtze River Delta, China*. Environmental Monitoring and Assessment. 173. 45-53.
- Zimbron J.A., Reardon K.F. 2009. *Fenton's oxidation of pentachlorophenol*. Water Research. 43. 1831-1840.

## **9.-APÉNDICES**

*“La verdadera grandeza de la ciencia acaba valorándose por su utilidad”.*

Gregorio Marañón (1887-1960) Médico y escritor español.

## 9.1. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.3.1: Contaminantes emergentes detectados y cuantificados en aguas residuales	<b>23</b>
Tabla 1.5.1: Potenciales de oxidación de las principales especies reactivas (Legrini O. y col. 1993)	<b>48</b>
Tabla 4.1.1 a: Reactivos utilizados	<b>77</b>
Tabla 4.1.1 b: Reactivos utilizados	<b>78</b>
Tabla 4.1.1 c: Reactivos utilizados	<b>79</b>
Tabla 4.1.2: Contaminantes emergentes estudiados	<b>80</b>
Tabla 4.4.1: Programa gradiente HPLC	<b>99</b>
Tabla 4.4.2: Longitud de onda óptima para cada compuesto y tiempo de retención HPLC	<b>99</b>
Tabla 4.4.3: Programa gradiente UHPLC	<b>99</b>
Tabla 4.4.4: Longitud de onda óptima para cada compuesto y tiempo de retención UHPLC	<b>100</b>
Tabla 4.4.5: Rampa de temperaturas mezcla 1 (TiO <sub>2</sub> )	<b>101</b>
Tabla 4.4.6: Rampa de temperaturas mezcla 1 (Foto-Fenton)	<b>102</b>
Tabla 4.4.7: Rampa de temperaturas mezcla 2	<b>102</b>
Tabla 4.5.1.1: Condiciones experimentales en la degradación de cafeína con TiO <sub>2</sub>	<b>108</b>
Tabla 4.5.1.2: Tratamientos de la mezcla 1 en simulador solar con TiO <sub>2</sub>	<b>109</b>
Tabla 4.5.2.1: Condiciones experimentales con sustancias húmicas aplicadas sobre el ácido ferúlico	<b>111</b>
Tabla 4.5.3.1 a: Condiciones de los tratamientos de la mezcla 1 (agua destilada fortificada con 5 mg/L de cada CE), HA (ácidos húmicos)	<b>113</b>
Tabla 4.5.3.1 b: Condiciones de los tratamientos de la mezcla 1 (agua potable y agua de EDAR fortificadas con 5 mg/L de cada CE), HA (ácidos húmicos)	<b>113</b>
Tabla 4.5.3.2: Condiciones de los tratamientos de la mezcla 1 (0.05 mg/L CE)	<b>114</b>
Tabla 4.5.3.3: Dosificación de peróxido de hidrógeno durante el tratamiento de la mezcla 1 (0.05 mg/L CE). HA (ácidos húmicos). Disolución madre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2500 mg/L)	<b>115</b>
Tabla 4.5.3.4: Condiciones experimentales de los tratamientos de la mezcla 1 (0.01 mg/L de cada CE)	<b>116</b>

Tabla 4.5.3.5: Condiciones experimentales empleadas en las pruebas iniciales de los tratamientos de la mezcla 1 en planta piloto (5 mg/L CE)	<b>116</b>
Tabla 4.5.3.6: Dosificación de hierro y peróxido de hidrógeno durante el tratamiento de la mezcla 1 (5 mg/L CE). Foto-Fenton en ausencia y presencia de HA (ácidos húmicos) en planta piloto. Disolución madre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2500 mg/L)	<b>117</b>
Tabla 4.5.3.7: Condiciones de los tratamientos de la mezcla 1 en planta piloto (0.05 mg/L CE)	<b>117</b>
Tabla 4.5.3.8: Dosificación de hierro y peróxido de hidrógeno durante el tratamiento de la mezcla 1 (0.05 mg/L CE). Foto-Fenton en ausencia y presencia de HA (ácidos húmicos) en planta piloto. Disolución madre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2500 mg/L)	<b>118</b>
Tabla 4.5.5.1: Condiciones de los procesos foto-Fenton a pH neutro aplicados sobre cafeína y amoxicilina	<b>119</b>
Tabla 4.5.5.2. : Condiciones de análisis por HPLC para cafeína y amoxicilina	<b>120</b>
Tabla 4.6.1.1: Condiciones experimentales aplicadas en las pruebas preliminares	<b>123</b>
Tabla 4.6.4.1: Condiciones experimentales de los tratamientos a diferente pH	<b>125</b>
Tabla 4.6.4.2: Dosificación de reactivos de los tratamientos a pH = 5.5. Disolución madre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =600 mg/L, Disolución madre Fe <sup>2+</sup> = 2000 mg/L	<b>126</b>
Tabla 4.6.4.3: Dosificación de reactivos de los tratamientos a pH = 7.2. Disolución madre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =600 mg/L, Disolución madre Fe <sup>2+</sup> = 2000 mg/L	<b>126</b>
Tabla 4.6.5.1: Dosificación de reactivos de los tratamientos a pH = 7. Disolución madre H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =600 mg/L, Disolución madre Fe <sup>2+</sup> = 2000 mg/L. En planta piloto 4L (foto-Fenton)	<b>127</b>
Tabla 5.1.1.1: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento TiO <sub>2</sub> (simulador solar)	<b>135</b>
Tabla 5.1.1.2: Concentración Efectiva 50 (EC50) de los 6 contaminantes emergentes investigados	<b>136</b>
Tabla 5.1.3.1: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento de fotólisis a pH neutro (agua destilada)	<b>150</b>
Tabla 5.1.3.2: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento de foto-Fenton a pH neutro (agua destilada)	<b>157</b>
Tabla 5.1.3.3: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento de foto-Fenton a pH ácido (agua destilada)	<b>159</b>



Tabla 5.1.3.4.: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (agua destilada) en presencia de ácidos húmicos ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10 mg/L)	<b>161</b>
Tabla 5.1.3.5: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), y Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento fotólisis a pH neutro (agua EDAR)	<b>170</b>
Tabla 5.1.3.6: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH ácido (agua EDAR, $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	<b>172</b>
Tabla 5.1.3.7: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR, $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L)	<b>175</b>
Tabla 5.1.3.8: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR, $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10 mg/L)	<b>178</b>
Tabla 5.1.3.9: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR sin carbonatos, $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L)	<b>180</b>
Tabla 5.1.3.10: Valores de Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) en las muestras inicial y final en el tratamiento foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR sin carbonatos, $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	<b>182</b>
Tabla 5.1.3.11 a: Intermedios de reacción detectados (mezcla 1) durante los tratamientos. tr (tiempo de retención), FF(foto-Fenton), HA (ácidos húmicos), ND (No Detectado), A. Dest. (Agua Destilada). 1) tiempo de retención de los compuestos en los tratamientos con $\text{TiO}_2$ . 2) tiempo de retención de los compuestos en los tratamientos foto-Fenton	<b>189</b>
Tabla 5.1.3.11 b: Intermedios de reacción detectados (mezcla 1) durante los tratamientos. tr (tiempo de retención), FF(foto-Fenton), HA (ácidos húmicos), ND (No Detectado), A. Dest. (Agua Destilada). 1) tiempo de retención de los compuestos en los tratamientos con $\text{TiO}_2$ . 2) tiempo de retención de los compuestos en los tratamientos foto-Fenton	<b>190</b>
Tabla 5.1.6.1: Concentración de 11 contaminantes emergentes a la entrada (tratamiento biológico) y salida (decantador secundario). Porcentajes de degradación durante su paso por la EDAR	<b>203</b>
Tabla 5.1.6.2: Concentración de 11 contaminantes emergentes en dos experimentos realizados con $\text{TiO}_2$ 0.2 g/L en aguas reales de salida de decantador secundario de EDAR	<b>205</b>
Tabla 5.1.6.3: Concentración de 11 contaminantes emergentes en dos experimentos realizados con $\text{TiO}_2$ 0.5 g/L	<b>205</b>

Tabla 5.1.7.1: Constantes cinéticas de pseudo primer orden. Ácidos húmicos (HA), Tert-butanol (TB)	<b>214</b>
Tabla 5.1.7.2: Relación de constantes cinéticas de pseudo primer orden. Ácidos húmicos (HA), Tert-butanol (TB), k (TB), k <sub>0</sub> (sin TB)	<b>214</b>
Tabla 5.2.1.2.1: Caracterización del agua de regadío. pH, conductividad, Carbono Orgánico Disuelto (COD), Carbono Total (TC), Carbono Inorgánico (IC) y Nitrógeno Total (TN)	<b>217</b>
Tabla 5.2.1.2.2: Datos experimentales y cálculo de la concentración relativa de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en oscuridad	<b>218</b>
Tabla 5.2.1.2.3: Datos experimentales y cálculo de la concentración relativa de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en proceso Fenton	<b>219</b>
Tabla 5.2.1.2.4: Datos experimentales y cálculo de la concentración relativa de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en proceso foto-Fenton	<b>220</b>
Tabla 5.2.4.1: Porcentaje de larvas muertas obtenido en el proceso de fotólisis sin control de temperatura, fotólisis (15°C) y fotólisis (30°C) durante 2 horas.	<b>234</b>
Tabla 5.2.5.1: Tiempo necesario para producir 50% de larvas muertas (TL50%) en los tratamientos estudiados	<b>237</b>

## 9.2.- ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Distribución y disponibilidad del agua en el mundo (Fuente: Molden D. 2007)	17
Figura 1.3.2.1. A: Acetaminofeno (Paracetamol)	25
Figura 1.3.2.1. B: Diclofenaco sódico	25
Figura 1.3.2.2. A: Amoxicilina	26
Figura 1.3.2.2. B: Trimetoprima	26
Figura 1.3.2.2. C: Sulfametoxazol	26
Figura 1.3.2.3: Carbamazepina	27
Figura 1.3.2.4: Ácido clofíbrico	27
Figura 1.3.2.5: Cafeína	28
Figura 1.3.3: Acetamiprid	29
Figura 1.3.4: Tiabendazol	29
Figura 1.4.2.1: Larva trocófora	35
Figura 1.4.2.2: Larva velígera con forma de "D"	36
Figura 1.4.2.3: Larva velígera	36
Figura 1.4.2.4: Larva pedivelígera	36
Figura 1.4.2.5: Post-larva	37
Figura 1.4.2.6: Mejillón cebra adulto ( <i>Dreissena polymorpha</i> )	37
Figura 1.4.3.1: Ríos de Estados Unidos (Fuente: Bolainez ministries Inc.)	38
Figura 1.4.3.2: Puntos de detección del mejillón cebra en el río Ebro (Fuente: Conf. Hidrográfica del Ebro)	38
Figura 1.4.4: Colonización y obstrucciones producidas por el mejillón cebra (Fuente: Conf. Hidrográfica del Ebro, ZMR-1-01)	41
Figura 1.5.1.: Mecanismo generación de especies reactivas con TiO <sub>2</sub>	50
Figura 1.5.6.1.: EDTA	57
Figura 1.5.6.2: Quitosano	58
Figura 1.5.6.3: Quitina	58
Figura 1.5.6.4: Glutaraldehído	59
Figura 1.5.6.5: Entrecruzamiento de las cadenas de quitosano e interacción con cationes	59

Figura 4.1.1: Características del fotocatalizador empleado (TiO <sub>2</sub> )	81
Figura 4.1.2: Características de los filtros de polipropileno	82
Figura 4.1.3: Cartuchos de extracción en fase sólida	83
Figura 4.1.4: Kits de test de peróxidos	83
Figura 4.1.5: Bacterias luminiscentes ( <i>Vibrio fischeri</i> )	84
Figura 4.2.1: pH-metro	84
Figura 4.2.2: Balanza analítica	85
Figura 4.2.3: Equipo de Cromatografía Líquida	85
Figura 4.2.4: Cromatógrafo líquido de ultra alta presión	86
Figura 4.2.5: Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS)	87
Figura 4.2.6: Analizador de Carbono Orgánico Disuelto	88
Figura 4.2.7.a: Termorreactor Spectroquant TR 620 Merck	88
Figura 4.2.7.b: Medidor Spectroquant NOVA 60 Merck	88
Figura 4.2.8: Luminómetro	89
Figura 4.2.9.a: Microscopio	90
Figura 4.2.9.b: Celda de recuento	90
Figura 4.2.10: Espectrofotómetro visible	91
Figura 4.2.11: Espectrofotómetro de barrido	91
Figura 4.3.1: Simulador solar	92
Figura 4.3.2: Radiación solar directa y reflejada en un CPC (FC = 1) (Blanco J. y col. 1999).	93
Figura 4.3.3: Planta piloto de 4 L	94
Figura 4.3.4: Depósito de la planta piloto	94
Figura 4.3.5: Planta piloto de fotocatalisis solar de 50 L	96
Figura 4.3.6: Ubicación de la planta piloto en la EDAR	96
Figura 4.3.7: Diagrama de flujo EDAR	97
Figura 4.6.1.1: Larva de mejillón cebra fijada con formol: “Cruz de Malta”	120

Figura 4.6.1.2: Recogida de muestras de larvas de mejillón cebra durante el año 2010 en el embalse de Mequinenza (Zaragoza). Concentración de larvas (larvas/L) en cada mes de muestreo a 2 y 5 metros de profundidad. a) Zona de la presa del embalse, b) Zona de cola del embalse (Fuente: Universidad de Zaragoza)	121
Figura 4.6.2.1: Ubicación del ensayo de fotólisis con refrigeración	124
Figura 4.6.3.1: Tratamiento con $\text{TiO}_2$ con varias concentraciones de fotocatalizador	125
Figura 4.6.5.1: Tratamiento de larvas en planta piloto	127
Figura 5.1.1.1: Variación de la concentración relativa de cafeína (50 mg/L) en el tratamiento con $\text{TiO}_2$ 0.2 g/L en función del tiempo	132
Figura 5.1.1.2: Concentración relativa de contaminantes emergentes MEZCLA 1 (5 mg/L de cada CE) (oscuridad y simulador solar) en el tratamiento con $\text{TiO}_2$ 0.2 g/L en función del tiempo	133
Figura 5.1.1.3: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Tratamiento con $\text{TiO}_2$ 0.2 g/L en simulador solar	134
Figura 5.1.1.4: Evolución de toxicidad por inhibición de luminiscencia de <i>Vibrio fischeri</i> de la mezcla 1 durante el tratamiento con $\text{TiO}_2$ (0.2 g/L) en simulador solar y oscuridad. Porcentaje de inhibición frente al tiempo	136
Figura 5.1.1.5: Análisis de identificación de intermedios en el tratamiento con $\text{TiO}_2$ 0.2 g/L en simulador solar de la mezcla 1): a) Cromatograma inicial (t = 0 min), b) Cromatograma final (t=240 min)	137
Figura 5.1.1.6: Concentración relativa de contaminantes emergentes (MEZCLA 1 con 5 mg/L de cada CE) durante el tratamiento con $\text{TiO}_2$ (0.2 g/L) en agua de EDAR y % inhibición (planta piloto) en función de $t_{30W}$	138
Figura 5.1.1.7: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Tratamiento de la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE) con $\text{TiO}_2$ 0.2 g/L en planta piloto (agua EDAR)	139
Figura 5.1.1.8: Superposición de espectros solar y espectro simulador solar	139
Figura 5.1.1.9: DQO ( $\text{mg O}_2/\text{L}$ ) y COD ( $\text{mg C}/\text{L}$ ) en eje y primario, EOC y EOP en eje y secundario frente a $t_{30W}$ . Fotocatálisis con $\text{TiO}_2$ (0.2 g/L) en planta piloto. Mezcla 1 (5 mg/L de cada contaminante emergente)	140
Figura 5.1.1.10. Comparativa de cinéticas de degradación (simulador solar y planta piloto) en fotocatálisis con $\text{TiO}_2$ (0.2 g/L)	141
Figura 5.1.1.11: Análisis de identificación de intermedios (agua EDAR): ( $\text{TiO}_2$ en planta piloto de la mezcla 1 5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial ( $t_{30W}$ = 0 min), b) Cromatograma final ( $t_{30W}$ = 171 min)	141
Figura 5.1.1.12: Concentración relativa de contaminantes emergentes (MEZCLA 2 5 mg/L de cada CE) en planta piloto en función de $t_{30W}$ . Fotocatálisis $\text{TiO}_2$ (0.2g/L) en agua EDAR	142
Figura 5.1.1.13: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotocatálisis con $\text{TiO}_2$ (0.2 g/L) de la MEZCLA 2 (5 mg/L de cada contaminante) en agua EDAR	143

Figura 5.1.2.1: Concentración relativa de ácido ferúlico (50 mg/L) en función del tiempo en los tratamientos foto-Fenton aplicados ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 168 mg/L, HTN 0.06 mL/L)	145
Figura 5.1.2.2: Concentración relativa de cafeína (50 mg/L) en función del tiempo en los tratamientos foto-Fenton a pH neutro ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 247 mg/L) con quitosano-glutaraldehído (CS-GLA)	146
Figura 5.1.2.3: Concentración relativa de ácido ferúlico en función del tiempo en los tratamientos foto-Fenton aplicados ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 168 mg/L, HA 10 mg/L)	147
Figura 5.1.3.1: Concentración relativa de contaminantes emergentes en función del tiempo. Fenton a pH neutro (agua destilada) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5 mg/L	148
Figura 5.1.3.2: Concentración relativa de amoxicilina (50 mg/L) en función del tiempo. Comparativa de hidrólisis en dos tipos de matrices acuosas (agua destilada y agua potable)	149
Figura 5.1.3.3: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (agua destilada). Concentración inicial de cada CE = 5 mg/L	151
Figura 5.1.3.4: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis a pH neutro (agua destilada) en simulador solar de la mezcla 1 (5mg/L de cada CE)	151
Figura 5.1.3.5: Intermedios de reacción presentes en fotólisis de la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE en agua destilada): a) Cromatograma inicial (t = 0 min), b) Cromatograma final (t = 480 min)	152
Figura 5.1.3.6: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (agua destilada) con hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L	153
Figura 5.1.3.7: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis en simulador solar (agua destilada) en presencia de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L	153
Figura 5.1.3.8: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (agua destilada) con hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L) y ácidos húmicos (10 mg/L) Concentración inicial de cada CE = 5mg/L	154
Figura 5.1.3.9: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis en simulador solar en presencia de hierro y ácidos húmicos ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, HA 10 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L	155
Figura 5.1.3.10: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Comparativa de los procesos de fotólisis aplicados (simulador solar) en ausencia/presencia de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L) y ácidos húmicos (HA 10 mg/L) disolución en agua destilada de los 6 CE (5mg/L de cada uno)	155
Figura 5.1.3.11: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición de luminiscencia de <i>Vibrio fischeri</i> (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L) (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)	157

Figura 5.1.3.12: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro en simulador solar (agua destilada) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L	158
Figura 5.1.3.13: Intermedios de reacción presentes en foto-Fenton pH neutro (agua destilada) de la mezcla 1: a) Cromatograma inicial (t = 0 min), b) Cromatograma (t = 60 min), c) Cromatograma final (t=480min)	158
Figura 5.1.3.14: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH ácido en agua destilada ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L). (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)	160
Figura 5.1.3.15: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH ácido (agua destilada) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L). (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)	160
Figura 5.1.3.16: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada) con ácidos húmicos ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10mg/L) (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)	162
Figura 5.1.3.17: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua destilada) con ácidos húmicos en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10mg/L)	163
Figura 5.1.3.18: Análisis de identificación foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos en la mezcla 1: a) Cromatograma inicial (t=0 min), b) t=120 min, c) t=180 min, d) Cromatograma final (t=480 min). Concentración inicial de cada CE = 5mg/L	163
Figura 5.1.3.19: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Comparativa de los procesos foto-Fenton a pH neutro ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10mg/L) (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L en agua destilada)	164
Figura 5.1.3.20: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua potable) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	165
Figura 5.1.3.21: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua potable) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L). (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)	166
Figura 5.1.3.22: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua potable) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	167
Figura 5.1.3.23: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua potable) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10 mg/L). (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L)	167
Figura 5.1.3.24: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Comparativa de los procesos foto-Fenton a pH neutro ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10mg/L) (Concentración inicial de cada CE = 5mg/L en agua potable)	168

Figura 5.1.3.25: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (agua EDAR) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	170
Figura 5.1.3.26: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis a pH neutro (agua EDAR) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	171
Figura 5.1.3.27: Análisis de identificación (GC-MS) de intermedios de reacción en fotólisis a pH neutro (agua EDAR) en la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0 min), b) Cromatograma final (t=480 min)	171
Figura 5.1.3.28: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. foto-Fenton a pH ácido (agua EDAR) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	173
Figura 5.1.3.29: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH ácido (agua EDAR) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	173
Figura 5.1.3.30: Intermedios de reacción foto-Fenton pH ácido (agua EDAR) en la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0 min), b) Cromatograma final (t=30 min)	174
Figura 5.1.3.31: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	175
Figura 5.1.3.32: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L)	176
Figura 5.1.3.33: Intermedios de reacción foto-Fenton pH neutro (agua EDAR) en la mezcla 1: a) Cromatograma inicial (t=0min), b) Cromatograma (t=300min), c) Cromatograma final (t=480min)	177
Figura 5.1.3.34: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	178
Figura 5.1.3.35: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	179
Figura 5.1.3.36: Intermedios de reacción foto-Fenton pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR) en la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0min), b) Cromatograma (t=480min)	179
Figura 5.1.3.37: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	181
Figura 5.1.3.38: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	181



Figura 5.1.3.39: Intermedios de reacción foto-Fenton pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) de la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0min), b) Cromatograma (t=480min)	<b>182</b>
Figura 5.1.3.40: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (agua EDAR sin carbonatos) ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	<b>183</b>
Figura 5.1.3.41: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) en simulador solar ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10 mg/L) (fortificación inicial de cada CE = 5mg/L)	<b>184</b>
Figura 5.1.3.42: Intermedios de reacción foto-Fenton pH neutro (agua EDAR sin carbonatos) en la mezcla 1 (5 mg/L de cada CE): a) Cromatograma inicial (t=0min), b) Cromatograma (t=480min)	<b>184</b>
Figura 5.1.3.43: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Comparativa de los procesos foto-Fenton a pH neutro en agua de EDAR ( $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 137 mg/L, HA 10mg/L), SC (sin carbonatos)	<b>185</b>
Figura 5.1.3.44: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de $t_{30W}$ . Fotólisis a pH neutro en agua de EDAR (5 mg/L de cada CE)	<b>186</b>
Figura 5.1.3.45: Concentración relativa de contaminantes emergentes en agua de EDAR (planta piloto) en función de $t_{30W}$ . Foto-Fenton a pH neutro (CE 5 mg/L) (Dosificación $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L, $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mg/L)	<b>187</b>
Figura 5.1.3.46: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de $t_{30W}$ . Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (CE 5 mg/L) (Dosificación de $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L y $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mg/L, HA 10 mg/L)	<b>188</b>
Figura 5.1.4.1: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Fotólisis a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE en agua destilada)	<b>192</b>
Figura 5.1.4.2: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Fotólisis a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE) en simulador solar	<b>192</b>
Figura 5.1.4.3: Concentración relativa de contaminantes emergentes y % inhibición (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE en agua destilada) (Dosificación de $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L y $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mg/L)	<b>193</b>
Figura 5.1.4.4: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE en agua destilada) en simulador solar (Dosificación de $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L y $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mg/L)	<b>194</b>
Figura 5.1.4.5: Concentración relativa de contaminantes emergentes (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (0.05 mg/L cada CE) (Dosificación de $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L y $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mg/L, HA 10 mg/L)	<b>195</b>
Figura 5.1.4.6: Constantes cinéticas de degradación pseudo primer orden. Foto-Fenton a pH neutro con ácidos húmicos (0.05 mg/L de cada CE) en simulador solar (Dosificación de $\text{Fe}^{2+}$ 5 mg/L y $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 mg/L, HA 10 mg/L)	<b>195</b>
Figura 5.1.4.7: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de $t_{30W}$ . Fotólisis a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE en agua de EDAR)	<b>196</b>

Figura 5.1.4.8: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de $t_{30W}$ . Foto-Fenton a pH neutro (0.05 mg/L de cada CE) (Dosificación de $Fe^{2+}$ 5 mg/L y $H_2O_2$ 5 mg/L)	<b>197</b>
Figura 5.1.4.9: Concentración relativa de contaminantes emergentes (planta piloto) en función de $t_{30W}$ . Foto-Fenton a pH neutro en agua de EDAR con ácidos húmicos (0.05 mg/L de cada CE) (Dosificación de $Fe^{2+}$ 5 mg/L y $H_2O_2$ 5 mg/L, HA 10 mg/L)	<b>198</b>
Figura 5.1.5.1: Concentración relativa de contaminantes emergentes (CE 0.01 mg/L) (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro en agua destilada (Dosificación de $Fe^{2+}$ 5 mg/L y $H_2O_2$ 5 mg/L)	<b>199</b>
Figura 5.1.5.2: Concentración relativa de contaminantes emergentes (CE 0.01 mg/L) (simulador solar) en función del tiempo. Foto-Fenton a pH neutro en agua destilada con ácidos húmicos (Dosificación de $Fe^{2+}$ 5 mg/L y $H_2O_2$ 5 mg/L, HA 10 mg/L)	<b>200</b>
Figura 5.1.5.3: % Degradación para cada uno de los contaminantes emergentes estudiados (CE 0.01 mg/L). a) 30 minutos, b) 120 minutos (Dosificación de $Fe^{2+}$ 5 mg/L y $H_2O_2$ 5 mg/L, HA 10 mg/L)	<b>201</b>
Figura 5.1.5.4: Constantes cinéticas de degradación de pseudo primer orden. Procesos foto-Fenton (FF) a pH neutro en presencia/ausencia de ácidos húmicos (HA) a varias concentraciones iniciales de contaminantes emergentes (5, 0.05 y 0.01 mg/L de cada CE)	<b>202</b>
Figura 5.1.6.1: Concentración de 8 contaminantes emergentes en el tratamiento de fotocatalisis heterogénea en aguas reales de EDAR ( $TiO_2$ 0.2 g/L)	<b>207</b>
Figura 5.1.6.2: Valores de carbono orgánico disuelto (COD) y nitrógeno total (NT) en función del tiempo normalizado de irradiación ( $t_{30W}$ ) durante el tratamiento con $TiO_2$ en aguas reales de EDAR (0.2 g/L)	<b>207</b>
Figura 5.1.6.3: Eliminación de coliformes fecales del agua de salida de decantador secundario. Concentración relativa de coliformes frente al tiempo normalizado de irradiación ( $t_{30W}$ ) durante el tratamiento en ausencia de fotocatalizador (fotólisis) y con $TiO_2$ (0.2 y 0.5 g/L)	<b>208</b>
Figura 5.1.6.4: Concentración promedio y desviación estándar de los contaminantes emergentes detectados en función del tiempo en un proceso foto-Fenton a pH neutro. Tratamiento en EDAR	<b>210</b>
Figura 5.1.6.5: Eliminación de coliformes fecales del agua de salida de decantador secundario. Concentración relativa de coliformes frente al tiempo normalizado de irradiación ( $t_{30W}$ ) durante el tratamiento de fotólisis y en el proceso foto-Fenton a pH neutro	<b>211</b>
Figura 5.1.7.1 a: Concentración relativa de contaminante en función del tiempo Ácidos húmicos (HA 10 mg/L), Tert-butanol (TB 0.01 M). Amoxicilina 50 mg/L, $Fe^{2+}$ 5 mg/L, $H_2O_2$ 209 mg/L, HA 10 mg/L	<b>212</b>
Figura 5.1.7.1 b: Concentración relativa de contaminante en función del tiempo. Ácidos húmicos (HA 10 mg/L), Tert-butanol (TB 0.01 M). Cafeína 50 mg/L, $Fe^{2+}$ 5 mg/L y $H_2O_2$ 247 mg/L, HA 10 mg/L	<b>212</b>
Figura 5.2.1.1.1: Concentración de hierro total en función del pH	<b>215</b>

Figura 5.2.1.1.2: Concentración de $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$ en función del tiempo	<b>216</b>
Figura 5.2.1.1.3: Variación de pH en función del tiempo en presencia de $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$	<b>216</b>
Figura 5.2.1.2.1: Recta de calibrado. Absorbancia frente a concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$	<b>217</b>
Figura 5.2.1.2.2: Variación de la concentración relativa en función del tiempo en oscuridad	<b>218</b>
Figura 5.2.1.2.3: Variación de la concentración relativa en función del tiempo en proceso Fenton	<b>219</b>
Figura 5.2.1.2.4: Variación de la concentración relativa en función del tiempo en proceso foto-Fenton	<b>220</b>
Figura 5.2.2.1: Micrografía de una larva de mejillón cebra ( <i>Dreissena polymorpha</i> )	<b>221</b>
Figura 5.2.2.2: Micrografía de una larva de mejillón cebra viva	<b>221</b>
Figura 5.2.2.3: Micrografía de una larva de mejillón cebra destruida	<b>222</b>
Figura 5.2.3.1: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento de fotólisis directa en simulador solar	<b>223</b>
Figura 5.2.3.2: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con $\text{TiO}_2$ (0.1 g/L) y radiación solar	<b>224</b>
Figura 5.2.3.3: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con $\text{TiO}_2$ (0.2 g/L) y radiación solar	<b>224</b>
Figura 5.2.3.4: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con $\text{TiO}_2$ (0.5 g/L) y radiación solar	<b>225</b>
Figura 5.2.3.5: Comparativa de los tratamientos con $\text{TiO}_2$ (0.1, 0.2 y 0.5 g/L) en cuanto al descenso de larvas vivas durante 2 horas de tratamiento	<b>226</b>
Figura 5.2.3.6: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con peróxido de hidrógeno oscuridad (10 mM)	<b>227</b>
Figura 5.2.3.7: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con peróxido de hidrógeno (10 mM) aplicando radiación solar	<b>227</b>
Figura 5.2.3.8: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento Fenton a pH neutro, $\text{Fe}^{2+}$ 10 mg/L y $\text{H}_2\text{O}_2$ 10 mM	<b>228</b>
Figura 5.2.3.9: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con ácido peracético (97 mg/L con $\text{H}_2\text{O}_2$ 10 mM) en oscuridad	<b>229</b>
Figura 5.2.3.10: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con ácido peracético (97 mg/L con $\text{H}_2\text{O}_2$ 10 mM) y $\text{Fe}^{2+}$ (10 mg/L) en oscuridad	<b>229</b>
Figura 5.2.3.11: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con ácido peracético (97 mg/L con $\text{H}_2\text{O}_2$ 10 mM) y radiación solar	<b>230</b>
Figura 5.2.3.12: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento con ácido peracético 97 mg/L con $\text{H}_2\text{O}_2$ 10 mM, $\text{Fe}^{2+}$ (10 mg/L) y radiación solar	<b>231</b>
Figura 5.2.3.13: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (simulador solar), $\text{Fe}^{2+}$ 10 mg/L y $\text{H}_2\text{O}_2$ 10 mM	<b>231</b>

Figura 5.2.3.14: Recuento de larvas vivas, muertas y dudosas durante el tratamiento foto-Fenton a pH neutro (simulador solar), $\text{Fe}^{2+}$ 20 mg/L y $\text{H}_2\text{O}_2$ 20 mM	<b>232</b>
Figura 5.2.3.15: Comparativa entre los tratamientos iniciales aplicados. Descenso del porcentaje de larvas vivas en los tratamientos aplicados a pH = 5.5	<b>233</b>
Figura 5.2.3.16: Comparativa entre los tratamientos iniciales aplicados. Descenso del porcentaje de larvas vivas en los tratamientos aplicados a pH = 7	<b>234</b>
Figura 5.2.5.1: Comparativa entre los tratamientos iniciales aplicados. Porcentaje de larvas muertas durante 2 horas en cada tratamiento	<b>236</b>
Figura 5.2.6.1: Descenso del porcentaje de larvas vivas (eje y primario), seguimiento de la concentración de hierro total, hierro disuelto y peróxido de hidrógeno (eje y secundario) en función de la variable que normaliza la radiación acumulada ( $t_{30W}$ )	<b>238</b>



## Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents

A. Bernabeu<sup>a</sup>, R.F. Vercher<sup>a</sup>, L. Santos-Juanes<sup>a</sup>, P.J. Simón<sup>b</sup>, C. Lardín<sup>b</sup>, M.A. Martínez<sup>c</sup>, J.A. Vicente<sup>c</sup>, R. González<sup>c</sup>, C. Llosá<sup>c</sup>, A. Arques<sup>a</sup>, A.M. Amat<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Campus de Alcoy de la Universidad Politécnica de Valencia, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, E-03801, Alcoy, Spain

<sup>b</sup> Esamur, Entidad Regional de Saneamiento y Depuración de Murcia, Spain

<sup>c</sup> Red Control Valencia, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 10 November 2010

#### Keywords:

Emerging pollutants  
Solar photocatalysis  
TiO<sub>2</sub>  
Photo-Fenton  
Tertiary treatment

### ABSTRACT

Water taken from the outlet of a wastewater treatment plant from the South East of Spain has been treated by means of TiO<sub>2</sub>-based solar photocatalysis. Preliminary analysis showed the presence of significant amounts of nine emerging pollutants (order of magnitude of ng/l): trimethoprim, ofloxacin, enrofloxacin, clarithromycin, acetaminophen, diclofenac, caffeine, thiabendazole and carbamazepine; and trace amounts of another two were detected, namely acetamiprid and erythromycin. Irradiation of the effluent in the presence of TiO<sub>2</sub> resulted in a significant removal of all the emerging pollutants, as most of them were detected only at trace amounts after the treatment. In addition to this, percentages of faecal bacteria elimination were close to 100%. Finally, experiments carried out using caffeine as model compound showed that a mild photo-Fenton process might be employed at neutral media in the presence of humic acids, although the performance was worse than photo-Fenton at acidic pH or TiO<sub>2</sub>.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Emerging pollutants (EPs) have deserved increasing attention from researchers as well as from public administrations. Although some inorganics can be considered among the EPs (e.g. nanomaterials), in most cases they are organic species such as perfluorinated compounds, pharmaceuticals, hormones, endocrine disruptors, drinking water and swimming pool disinfection byproducts, sunscreens, flame retardants, algal toxins, dioxane or pesticides and their degradation byproducts [1–3]. These pollutants are present at low concentrations at the outlet of wastewater treatment plants, and hence they can reach aquatic ecosystems such as rivers and lakes [4,5]. Although they should not be expected to exhibit an important acute toxicity at low concentrations (typically a few µg/l or even ng/l), they are persistent and phenomena such as bioaccumulation or synergetic toxicity should not be ruled out [5,6]. In addition, the presence of EPs could be considered a major inconvenience for the re-use of treated effluents as drinking water.

Conventional wastewater treatment plants are not so effective in the removal of emerging pollutants [7]. Hence, advanced methods should be applied to deal with this environmental concern, among them absorption by activated carbon, rejection by mem-

branes, biodegradation or chemical advanced oxidation, as recently reviewed [7,8].

Among the chemical advanced oxidation processes, solar photocatalysis deserves major attention. They constitute a group of techniques that involve the “in situ” generation of highly oxidising species under solar irradiation, in the presence of a catalyst; titanium dioxide [9] and the photo-Fenton process (involving iron salts and hydrogen peroxide) [10] are the most widely employed among these methods. In fact, an important number of papers has been written in the last decade reporting on the use of these methods to treat a wide range of pollutants using sunlight as irradiation source [11–15]. Although their use as a pre-treatment to enhance the biocompatibility of toxic or non-biodegradable effluents has deserved much attention in recent years [16–20], using solar photocatalysis as a post-treatment might be an attractive alternative to remove emerging pollutants from the effluents of small wastewater treatment plants, since large surfaces needed for solar reactors might constitute a major limitation for bigger ones. In fact, some reviews have summarized the available information on the applicability of solar photocatalysis to treat EPs [21–23]. In addition, some recent papers have reported on the application of photo-Fenton as a tertiary treatment to remove EPs at relatively low concentrations (ca. 5 µg/l) in simulated effluents from wastewater treatment plants [24,25]. Results were rather satisfactory as important removal of the studied EPs was achieved. However, as far as we know, just a few information is available on the treat-

\* Corresponding author. Tel.: +34 966528417; fax: +34 966528438.  
E-mail address: [aamat@txp.upv.es](mailto:aamat@txp.upv.es) (A.M. Amat).

ment of real effluents, as they involve important problems such as their intrinsic low reciprocity, and the low EPs concentrations, which are commonly close to their limits of quantification. Nonetheless, the photo-Fenton is not free of disadvantages, in particular, the strong acidic pH required to avoid precipitation of iron; however, some recent papers have studied the possibility of applying (photo)-Fenton processes at circumneutral pH employing complexing agents (e.g. citric acid, humic acids) to increase iron solubility [26–29]. In addition, the small remnant dissolved iron concentration could be used to remove pollutants present in trace amounts. In fact, some elimination of EPs in simulated water by means of a neutral photo-Fenton has been reported [25,30].

With this background, the aim of this paper is to study the elimination of emerging pollutants at the outlet of a wastewater treatment plant from the East of Spain, which contains significant amounts of pharmaceuticals. Titanium dioxide has been tested as a tertiary treatment to remove the EPs previously detected in this effluent. The efficiency of this process has been compared with that of photo-Fenton at neutral conditions using caffeine as model compound.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Acetaminophen, diclofenac, caffeine, thiabendazole, acetamidrid, trimethoprim, ofloxacin and carbamazepine (see Scheme 1 for structures) employed as standards and also as pollutants in spiked samples, were purchased from Aldrich. P-25 titanium dioxide, used as photocatalyst, was kindly supplied by Degussa. Hydrogen peroxide (30%, v/v) and ferrous sulphate, used in the photo-Fenton reactions, were purchased from Panreac. Standard solutions were prepared with Milli Q grade water.

Aqueous samples containing the EPs were taken from the effluent of the secondary settling tank of a wastewater treatment plant from the East of Spain. The plant consisted of a physical–chemical primary treatment followed by an aerobic activated sludge biological reactor. The main parameters of this effluent were systematically inside the following ranges: pH, 7.5; conductivity, 2.4–2.8 mS/cm; DOC, 15–50 mg/l; IC 70–90 mg/l; and COD 60–120 mg/l.

### 2.2. Reactions

Experiments using real wastewaters were carried out using two different pilot plants for wastewater detoxification (Solardetox Acadus-2006) based on compound parabolic collectors, CPCs, with a concentration factor ( $R_c$ ) of 1 [15]. One of them, which has been described elsewhere [31] (3.0 m<sup>2</sup> irradiated surface, 24 l irradiated volume), was located at the wastewater treatment plant and it was employed to treat real wastewaters. It was loaded with 50 l of wastewater in each experiment; accumulated and instantaneous UVA radiation (accounting for ca. 7% of the total solar irradiation) was measured by means of a UV radiometer and expressed as  $t_{30W}$ , in order to normalise the changing irradiation conditions typical of solar experiments. Eq. (1) has been used in the  $t_{30W}$  (in seconds) calculations, where  $UV_{ac}$  is the accumulated solar radiation (J/m<sup>2</sup>),  $V_i$  the irradiated volume (l),  $V_t$  the total volume (l) and  $I$  the irradiance, for which an average value of 30 W/m<sup>2</sup> was considered.

$$t_{30W} = \frac{UV_{ac} \cdot V_i}{I \cdot V_t} \quad (1)$$

Experiments with spiked samples (5 extra mg/l of each pollutant, acetaminophen, diclofenac, caffeine, thiabendazole, acetamidrid, and trimethoprim) were carried out in a Solardetox Acadus-

2001 (Ecosystem) plant, with a total surface of 0.26 m<sup>2</sup>, and the irradiated volume was 1.83 l, which was located at the laboratories of Universidad Politécnica de Valencia. For every experiment, a reservoir was charged with 4 l of the solution.

When titanium dioxide was used as photocatalyst, its amount was in the range 0.2–0.5 g/l. In the photo-Fenton process, ferrous sulphate was employed as iron source; the initial concentration of iron was 5 mg/l and it was monitored throughout the experiment in order to add, when required, extra amounts in order to compensate for its precipitation at circumneutral pH. The amount of hydrogen peroxide was kept in the range 5–10 mg/l throughout the experiment in the pilot plant reactions. Blank controls were performed by irradiating the spiked sample in the absence of photocatalyst, and dark controls were also run to determine possible absorption of the pollutants onto the TiO<sub>2</sub> surface.

Finally, laboratory scale reactions were carried out with a model compound, caffeine; this compound was chosen because it reached the highest initial concentrations in the studied samples. In order to minimize experimental errors and to obtain reliable and comparable time resolved data, reactions were irradiated with a solar simulator (Oriol Instruments, Model 81160 equipped with a 300 W xenon lamp) and high initial concentrations of caffeine were used (50 mg/l). Experiments were performed with TiO<sub>2</sub> (0.2 g/l), photo-Fenton at the optimal pH of 2.8, at pH=7 and at pH=7 in the presence of humic acids (2 mg/l); all reactions were run with distilled water and tap water, in order to determine the possible role of carbonates. Irradiations were performed in cylindrical open glass vessels. Magnetic stirring was kept all along the reaction time and water was periodically added in order to compensate for the evaporation loss. 250 mg/l of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were added in a single addition at the beginning of the reaction in the laboratory scale experiments; this was the stoichiometric amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> needed to mineralise completely the caffeine added.

### 2.3. Analysis

Samples were periodically taken from the reactors for identification and quantification of pollutants and immediately filtered (0.45 μm polypropylene, Teknokroma) and concentrated in order to prevent further reaction when H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was present. Solid phase extraction was employed for samples concentration: 200 ml of the aqueous solution at neutral pH were flown through a LiChrolut EN 200 mg (Merck) cartridge; then the organics were recovered with 3 ml of methanol. They were then injected in a GCMS-QP2010S (Shimadzu) gas chromatograph equipped with a quadrupole mass analyser. During the analysis, temperature was increased from 160 °C to 200 °C with a 0.5 °C/min rate and kept at 200 °C for 30 min. A Meta X5 Teknokroma column was used.

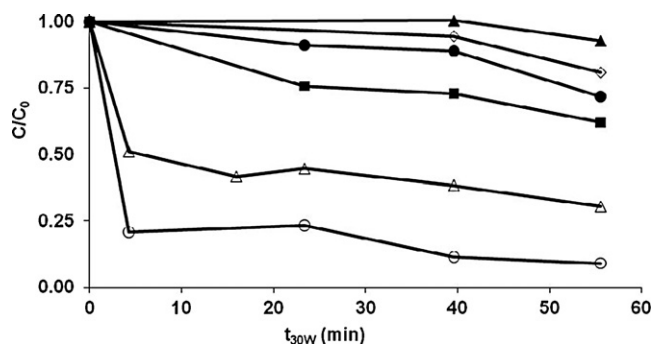
Alternatively, HPLC–MS was employed for detection of trace amounts of emerging pollutants. The method is based on the EPA 1694 standardized procedures. Briefly, the sample was divided in two aliquots, the pH adjusted to 2 and 10 respectively and concentrated by solid phase extraction (HLB cartridges). Samples were recovered with methanol and formic acid and injected, at least twice, in a HPLC provided with a triple quadrupole mass detector working in MRM mode.

Dissolved organic carbon (DOC) was determined with a Shimadzu model TOC-V CSH apparatus. It was also provided with a chemoluminescence detector, able to analyse total dissolved nitrogen (TN); samples were at least twice injected. The concentration of iron was determined according to the o-phenantroline standardized procedure [32]; briefly, all the iron was reduced to iron (II) by addition of hydroquinone and the pH was adjusted to 3.5; then o-phenantroline was added and the red complex formed was







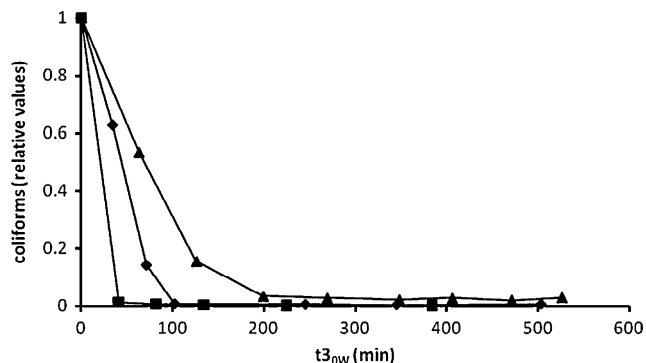


**Fig. 3.** Plot of the relative concentration of six emerging pollutants vs. irradiation intensity ( $t_{30W}$ ) of a solution which was spiked with 5 mg/l of each pollutant: (▲) acetamiprid, (●) acetaminophen, (■) caffeine, (△) thiabendazole, (○) diclofenac and (Δ) trimethoprim.

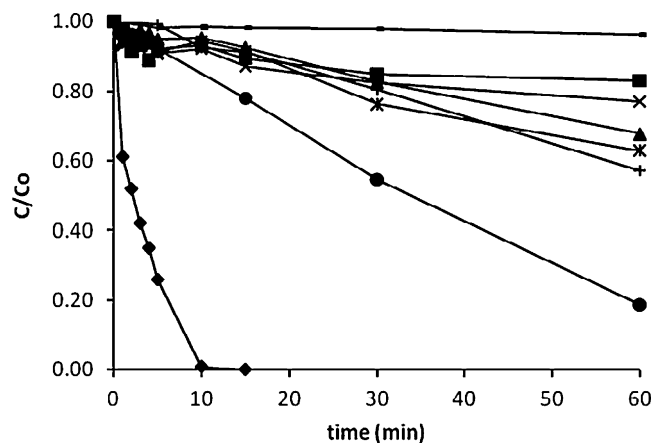
slightly above 10%. Dark controls showed that absorption of the EPs onto the photocatalyst was systematically below 10%; again in this case, absorption of diclofenac was slightly higher (ca. 20%); these results demonstrate that the  $TiO_2$  photocatalysis plays a major role in the EPs removal.

In addition to the elimination of emerging pollutants, photocatalysis might also be useful to deal with faecal contamination present at the outlet of wastewater treatment plant, as  $TiO_2$ -based solar processes have been demonstrated to be useful methods for disinfection, as recently reviewed by Malato et al. [15]. Hence, monitoring this parameter seems meaningful if the final goal of the process is obtaining a final water quality compatible with agricultural and industrial reuse. Fig. 4 shows the amount of coliforms (expressed as *E. coli* colony-forming units, CFU) present in the effluent of the wastewater treatment plant after different irradiation times in the presence of 0.2 g/l of  $TiO_2$ , 0.5 g/l of  $TiO_2$  and in the absence of the photocatalyst. More than 99% disinfection was achieved after ca. 1 h irradiation in the presence of 0.5 g/l of  $TiO_2$ , while it took around 100 min with 0.2 g/l; this indicates that, in addition of the removal of chemical pollutants below their limits of quantification, this process is also able to accomplish important disinfection, clearly showing the potential benefits of this procedure. Although apparently important disinfection was also reached in the absence of  $TiO_2$ , it was observed some re-growth of the *E. coli* (samples taken from the plant 2 h after the irradiation was ceased showed the presence of colonies of this bacteria) hence indicating that the photocatalyst was necessary to achieve a complete removal of faecal contamination.

An alternative approach to eliminate emerging pollutants from the outlet of biological reactors using sunlight is the photo-Fenton process. The use of these homogeneous reagents could



**Fig. 4.** Elimination of faecal contamination at the outlet of a wastewater treatment plant. Relative amount of coliforms vs.  $t_{30W}$  in the presence of  $TiO_2$ : 0.5 g/l (■), 0.2 g/l (◆) and in the absence of photocatalyst (▲).



**Fig. 5.** Relative concentration of caffeine (50 mg/l) vs. irradiation time in the presence of different photocatalytic systems: (◆) photo-Fenton, pH = 2.8; (■) photo-Fenton, pH = 7, distilled water; (▲) photo-Fenton, pH = 7, humic acids, distilled water; (×) photo-Fenton, pH = 7, tap water; (\*) photo-Fenton, pH = 7, humic acids, tap water; (●)  $TiO_2$ , distilled water; (+)  $TiO_2$ , tap water; (-) blank control (photolysis).

represent a technical advantage vs. heterogeneous  $TiO_2$ , as the elimination of this semiconductor after the process is not simple. However, as indicated in Section 1, a strategy has to be used to keep iron in solution at this pH. In this context, humic acids were tested. A series of laboratory scale experiments were carried out under simulated sunlight irradiation in order to compare  $TiO_2$  and neutral photo-Fenton under different reaction conditions, using caffeine (50 mg/l) as model pollutant (see Section 2 for details). The following trend was observed for the reaction rates under the studied conditions (Fig. 5): photo-Fenton (pH = 2.8) >  $TiO_2$  (distilled water) >  $TiO_2$  (tap water) > photo-Fenton (pH = 7, humic acids, distilled water)  $\approx$  photo-Fenton (pH = 7, humic acids, tap water) > photo-Fenton (pH = 7, distilled water)  $\approx$  photo-Fenton (pH = 7, distilled water). Dark controls were also performed with  $TiO_2$  and the Fenton system at acidic and neutral media. Only in the case of dark Fenton at pH = 2.8 some degradation of caffeine was observed (ca. 20%); nevertheless, it was less efficient than the corresponding solar driven process; finally, photolysis in the absence of photocatalytic systems was proven to be negligible.

All these results clearly shows that although the most efficient method was the photo-Fenton at acidic media, some reaction was also measured in photo-Fenton at neutral pH in the presence of humic acid; in fact, humic acids seemed to play a more relevant role in the process than salts present in tap water, and carbonates in particular, which have been claimed to play as disfavoured role in the neutral photo-Fenton, probably acting as radical scavengers [32]. This could probably due to the stabilization of iron in the media, which allowed continuous formation of the reactive species. In fact when no humic acids were present, reactions were nearly stopped after the early stages of the process. This result seems especially interesting as significant amounts of dissolved organic matter, and in particular humic acids, have been detected at the outlet of biological reactors [33]. Preliminary experiments performed with real wastewaters indicate that final concentrations of emerging pollutants after neutral photo-Fenton were only slightly higher than those reached with  $TiO_2$  and significant amounts of iron can be detected in the liquid sample throughout the reaction. Hence, the use of neutral photo-Fenton process for this purpose deserves further research to show its real applicability.

#### 4. Conclusions

Solar photocatalysis using  $TiO_2$  has been demonstrated as an efficient tertiary treatment. Concentrations of emerging pollutants

has been decreased to reach in most cases values below to their limit of quantification, after 3 h of irradiation. Furthermore, significant disinfection of the effluent has also been observed (more than 99% inactivation of faecal coliforms in 1 h of treatment).

Experiments carried out using caffeine as model compound indicate that a neutral photo-Fenton process can also be performed if humic acids are present in the media. Although preliminary results indicate that this process might be less efficient than TiO<sub>2</sub> photocatalysis, further research to optimize and to determine its real applicability is meaningful, as the use of homogeneous iron and hydrogen peroxide at low concentration seems more advantageous from the technical point of view than TiO<sub>2</sub> in slurry.

## Acknowledgements

We want to thank the financial support of Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2009-13459-C05-03) and Generalitat Valenciana (IMPIVA).

## References

- [1] M. Petrovic, D. Barcelo, *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 422–424.
- [2] S.D. Richardson, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4021–4045.
- [3] S.D. Richardson, *Anal. Chem.* 80 (2008) 4373–4402.
- [4] S. Islam, M. Tanaka, *Mar. Pollut. Bull.* 48 (2004) 624–649.
- [5] M. la Farré, S. Perez, L. Kantiani, D. Barcelo, *Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 991–1007.
- [6] T. Smital, T. Luckenbach, R. Sauerborn, A.M. Hamdoun, R.L. Vega, D. Epel, *Mutat. Res.* 552 (2004) 101–117.
- [7] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, *Desalination* 239 (2009) 229–246.
- [8] Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mitzutani, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 731–748.
- [9] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [10] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84.
- [11] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 (2002) 1–15.
- [12] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M.I. Maldonado, J. Caceres, W. Gernjiak, *Sol. Energy* 75 (2003) 329–336.
- [13] S. Malato, J. Blanco, D. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjiak, *Catal. Today* 122 (2007) 137–149.
- [14] J. Blanco-Gálvez, P. Fernández-Ibáñez, S. Malato-Rodríguez, *J. Sol. Energy Eng.* 129 (2007) 4–15.
- [15] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjiak, *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [16] D. Mantzavinos, E. Psillakis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 431–454.
- [17] M. Lapertot, S. Ebrahimi, S. Dazio, A. Rubinelli, C. Pulgarin, *J. Photochem. Photobiol. A* 186 (2007) 34–40.
- [18] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, M.I. Maldonado, W. Gernjak, L.A. Pérez-Estrada, J.A. Muñoz, C. Ramos, C. Pulgarin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7467–7475.
- [19] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, M.I. Maldonado, R. Gassó, *Catal. Today* 129 (2007) 69–78.
- [20] A.M. Amat, A. Arques, A. García-Ripoll, L. Santos-Juanes, R. Vicente, I. Oller, M.I. Maldonado, S. Malato, *Water Res.* 43 (2009) 784–792.
- [21] V. Belgiorno, L. Rizzo, D. Fatta, C. Della Roca, G. Lofrano, A. Nikolaou, V. Naddeo, S. Meric, *Desalination* 215 (2007) 166–176.
- [22] O.K. Dalrymple, D.H. Yeh, M.A. Trotz, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 121–134.
- [23] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–417.
- [24] N. Klamerth, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1792–1798.
- [25] N. Klamerth, L. Rizzo, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, *Water Res.* 44 (2010) 545–554.
- [26] L. Santos-Juanes, A.M. Amat, A. Arques, A. Bernabeu, M. Silvestre, R. Vicente, E. Añó, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 905–910.
- [27] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, twentieth ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1998.
- [28] M.R.A. Silva, A.G. Trovó, R.F.P. Nogueira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 191 (2007) 187–192.
- [29] A.W. Vermilyea, B.M. Voelker, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6927–6933.
- [30] A. Moncayo-Lasso, C. Pulgarin, N. Benítez, *Water Res.* 42 (2008) 4125–4132.
- [31] E. Lipczynska-Kochany, J. Kochany, *J. Chemosphere* 73 (2008) 745–750.
- [32] N. Klamerth, N. Miranda, S. Malato, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, M.I. Maldonado, J.M. Coronado, *Catal. Today* 144 (2009) 124–130.
- [33] J. Gong, Y. Liu, X. Sun, *Water Res.* 42 (2008) 1238–1244.



## Exploring the applicability of solar driven photocatalytic processes to control infestation by zebra mussel

A. Bernabeu<sup>a</sup>, R. Vicente<sup>a</sup>, M.A. Peribáñez<sup>b</sup>, A. Arques<sup>a,\*</sup>, A.M. Amat<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy, Plaza Ferrandiz y Carbonell s/n, 03801 Alcoy, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Patología Animal, Universidad de Zaragoza, Miguel Servet 177, E-50013 Zaragoza, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 December 2010

Received in revised form 29 March 2011

Accepted 2 April 2011

#### Keywords:

Photo-Fenton

Sunlight

Zebra mussel

Titanium dioxide

Infestation

### ABSTRACT

*Dreissena polymorpha* (zebra mussel) is an invasive freshwater bivalve mollusc that causes important technical and environmental problems. Titanium dioxide solar photocatalysis was checked for disinfection of veligers of zebra mussel. Approximately 70% damaged larvae were observed after 2 h of solar irradiation with 0.2 and 0.5 g/l of TiO<sub>2</sub>. Neutral photo-Fenton could be a promising alternative as ca. 80% damaged larvae were detected in only 3 h irradiation in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mg/l). This process was clearly more effective than sunlight irradiation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, or dark Fenton. The performance of the process was slightly improved when a pH value of 5.5 was employed, although further research is needed to explore the compatibility of this medium with irrigation. Finally, the process was scaled up to 4 l using a solar photo-reactor; again in this case, 90% of the veligers were damaged after 3 h of irradiation.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) is a freshwater bivalve mollusc native of the Ponto Caspian Region, in the South East of Europe; it has become an invasive species present in aquatic ecosystems of Europe (e.g. Great Britain, the Netherlands, Northern and Central Italy, Northern Spain) and North America (Great Lakes area), probably due to river navigation and unauthorized translocation of fishes between aquatic systems [1]. Their growing conditions are: dissolved oxygen above 10%, optimal temperature in the range 10–25 °C, optimal pH between 7.4 and 8.5 and between 2 and 14 m depth [2]. The introduction of *D. polymorpha* represents important ecological threats such as alteration of river and lake ecosystems, their aggressive filtering activity can remove a large fraction of phytoplankton and zooplankton impacting the food chain, accumulation of pollutants in their tissues and substitution and extinction of native mussels [3–5]. Furthermore, this mussel also produces adverse effects on infrastructure, which result in significant economic losses [6,7]. This risk has to be minimized by preventing its introduction in areas not affected and its proliferation where it is already present. Nevertheless, the fast reproduction of *D. polymorpha* once introduced, reaching high population densities, makes the progressive colonization of natural and artificial surfaces in contact

with water virtually unstoppable [1,8]. In particular, zebra mussels have been detected in the last decade in the Ebro river basin, in the North East of Spain [9]; important damage to irrigation infrastructures in this area are attributable to this prolific mollusc, among them bio-fouling of pipelines and pumping stations, which results in significant maintenance costs.

Chlorination is the most widely employed method to control the zebra mussel population; despite its efficiency, the disadvantages related to the use of chlorine or hypochlorite (e.g. formation of halogenated organics) means that it is still necessary to explore novel approaches to deal with this threat. Moreover, the use of chemicals presents some disadvantages, such as harmful impact on non target organisms and great expense. Consequently, the main objective in research of zebra mussel control is to develop more cost-efficient and environmentally friendly solutions. Innovative application strategies and delivery methods for existing biocides (encapsulation, combination of toxins), chemical product engineering, biological methods (microbial toxins), electrical fields, pulse acoustics, low frequency electromagnetism or UV light could, in the future, be economical and environmentally acceptable tools in the control of zebra mussel colonization [10–13].

In this context, the applicability of advanced oxidation process (AOP) based on sunlight deserves to be explored as it has been demonstrated to be useful for water remediation in rural areas because: (a) they employ robust equipment that requires low maintenance; (b) the use of hazardous chemicals can be avoided or reduced to low concentrations; and (c) they benefit from the economic and ecological advantage that they use sunlight [14,15].

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [mperilop@unizar.es](mailto:mperilop@unizar.es) (M.A. Peribáñez), [aarques@txp.upv.es](mailto:aarques@txp.upv.es) (A. Arques).

Some semiconductors are able to photogenerate highly reactive species, upon irradiation; titanium dioxide is the most widely employed as heterogeneous solar photocatalyst as it is innocuous, non soluble and it is able to employ the UVB–UVA fraction of sunlight [16]. In particular, a significant number of papers have been published on the use of solar-driven TiO<sub>2</sub>-photocatalysis for water disinfection; this information has been summarized in recent revision papers [14,15]. Nevertheless, as far as we know, this process has only been employed for the elimination of micro-biological pathogens (bacteria, fungi, protozoa, algae) but no information is available on the control of more complex species, such as molluscs.

Another attractive approach is the use of a photo-Fenton process for this purpose. This method, which uses the ability of catalytic amounts of iron to decompose the hydrogen peroxide into highly oxidizing species, namely hydroxyl radical, is greatly accelerated upon irradiation; sunlight can be employed for this purpose [17]. In fact, hydrogen peroxide has been proven to be efficient in the control of zebra mussels, although higher concentrations than for chlorine or ozone were required to reach similar mortality [18]. However, there is very limited information on the use of photo-Fenton for disinfection, as the optimal operational conditions are too aggressive (pH values slightly below 3). Nevertheless, some recent papers have dealt with the possibility of applying (photo)-Fenton processes at higher pH employing complexing agents such as citric acid or humic acids [19–22]. In addition, the less efficient neutral photo-Fenton process might be useful to remove trace pollutants or for disinfection; in fact, some recent papers have reported on the use of photo-Fenton for disinfection of *Escherichia coli* bacteria [23] and to eliminate prions [24].

With this background, the aim of this paper is to explore the effect of solar driven photo-oxidative processes on zebra mussel veligers as a first stage to determine the real applicability of these methods to prevent bio-fouling of irrigation infrastructures. Veliger is a juvenile planktonic stage of *D. polymorpha* that occurs between the age of 15 and 28 days, depending on environmental conditions, with a size between 70 and 160 μm; they were chosen because they are protected by a rudimentary shell, and chemical management strategies targeting early larval stages of *D. polymorpha* are likely to be more cost-efficient and less prone to non-target environmental impact than strategies aimed at adults [25], as adults can avoid exposure to aqueous application of some chemicals by terminating water intake via shell valve closure for periods up to 2 weeks [26].

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Titanium dioxide employed in this work was supplied by Degussa (Degussa P25). Hydrogen peroxide (30% v/v) and ferrous sulphate were purchased from Panreac and used without further purification. Other chemicals used in this work were from Panreac.

Water samples infested with veligers of *D. polymorpha* were taken from the Mequinenza Lake, on the Ebro river (Spain). They were concentrated by filtering a volume of water through a KC conical plankton net (40 cm diameter, 100 cm length) made of Nylon of mesh size of 50 μm, purchased from KC-Denmark, in order to obtain a concentration of larvae in the range 50–500 individuals/ml. Under these conditions, water containing the larvae had a total organic carbon (TOC) of 100–110 mg/l, which upon filtration gave a dissolved organic carbon (DOC) of approximately 75 mg/l. The conductivity was ca. 1400 μS/cm and the pH was close to neutrality (6.7). Samples were never stored more than 2 days before they were treated.

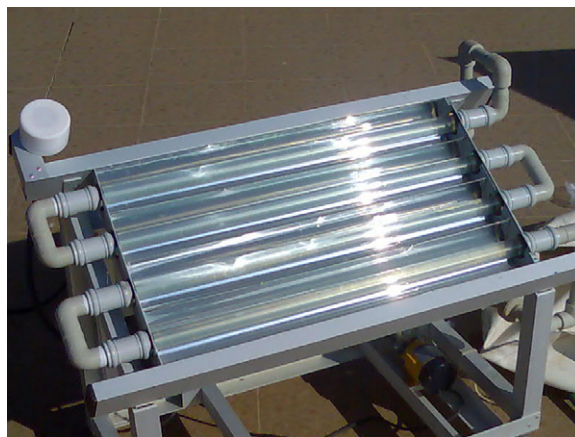


Fig. 1. Pilot plant for wastewater detoxification based on CPC collectors.

### 2.2. Treatments

#### 2.2.1. Lab scale tests

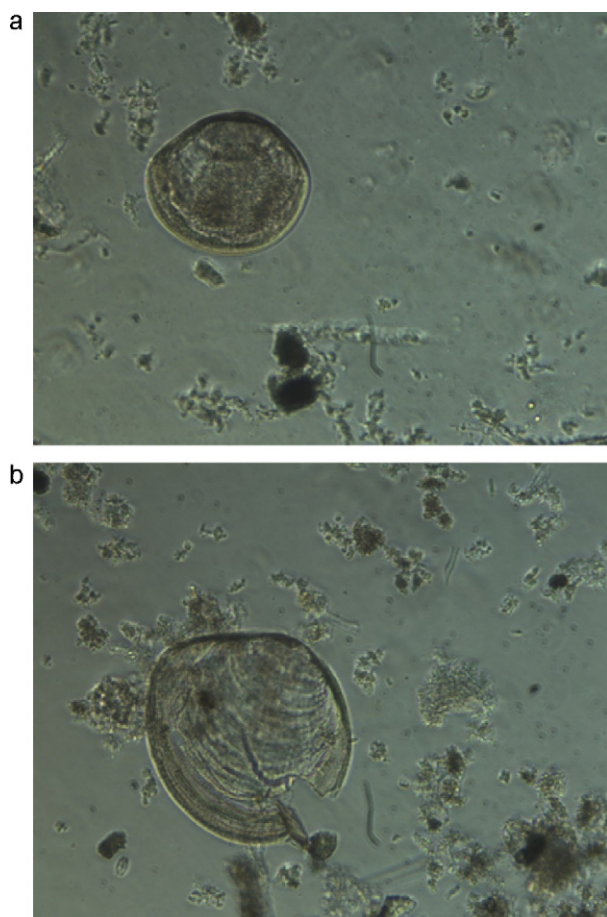
Preliminary (photo)-assisted treatments to eliminate zebra mussel veligers from water samples were performed in open glass vessels, loaded with aliquots of 100 ml. In the case of heterogeneous photocatalysis with TiO<sub>2</sub>, the amount of this solid was adjusted to be within the range 0.1–0.5 g/l. In the (photo)-Fenton process, iron concentrations of 5 and 10 mg/l of iron(II) were used, added as a sulphate salt, and the initial concentration of hydrogen peroxide in the sample was adjusted to be within the range 5–340 mg/l. All treatments occurred at natural pH (ca. 7) or slightly acidified to 5.5. Samples were submitted to real sunlight; solar irradiations were performed in sunny days of June and July in the East of Spain. UVA irradiance was in all cases in the range 35–40 W/m<sup>2</sup>. Periodically, 1 ml of the mixture was taken to be analyzed by microscopy. In the (photo)-Fenton process, the remaining concentrations of iron and hydrogen peroxide were monitored. Experiments were repeated at least twice and the error was estimated to be less than 15%.

#### 2.2.2. Bench scale tests

Bench scale reactions were carried out in a solar photo-reactor based on cylindrical parabolic compound collectors (CPC), which has been described in detail elsewhere [27]; the irradiated surface and volume were 0.26 m<sup>2</sup> and 1.83 l, respectively (see Fig. 1). The plant was loaded with 4 l of water infested with zebra mussels and it was continuously recirculated from the reservoir to the illuminated CPCs. A photo-Fenton process was applied at the natural circumneutral pH (6.7). The initial concentrations of iron and hydrogen peroxide were 5 mg/l, and both chemicals were monitored throughout the process; when the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was below 1 mg/l, extra amounts of this reagent were added.

The photo-reactor was provided with a radiometer; in order to normalize the intrinsically changing conditions of solar irradiation,  $t_{30W}$  was employed; briefly, this is the time required to reach the accumulated solar irradiation at the sampling time if the irradiance were constant, namely 30 W/m<sup>2</sup> [28]. This parameter can be calculated according to Eq. (1), where  $UV_{ac}$  is the accumulated solar radiation (J/m<sup>2</sup>),  $V_i$  the irradiated volume (l),  $V_t$  the total volume employed in the experiment: irradiated + pipes + reservoir (l); finally  $I$  is the average UV irradiance, typically 30 W/m<sup>2</sup> in the South East of Spain.

$$t_{30W} = \frac{UV_{ac} \cdot V_i}{I \cdot V_t} \quad (1)$$



**Fig. 2.** (a) Microscopic image of a veliger larva of *Dreissena polymorpha*. On the image below, the damaged velum of a larva killed by an oxidative treatment can be observed. (b) Damaged velum of a larva exposed to a photo-Fenton treatment.

### 2.3. Analysis

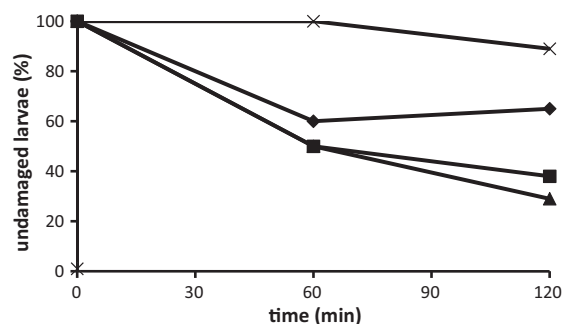
The effect of the treatment on the veliger larvae was monitored by microscope. A polarized light microscope (Motic AE31) was employed for this purpose. Damaged larvae were identified because of the cleavage of their velum (this effect can be clearly appreciated in Fig. 2, see supporting material for more images); based on these results, mortality was estimated. Microscopic analyses were performed immediately after sampling.

Dissolved organic carbon (DOC) in the treated solutions was determined by means of a Shimadzu model TOC-V CSH analyzer, provided with an autosampler. The concentration of iron was determined according to the o-phenantroline standardized procedure [29]. Briefly, all the iron was reduced to iron(II) by the addition of hydroquinone and the pH was adjusted to 3.5; then o-phenantroline was added and the red complex formed was determined spectrophotometrically at 508 nm. Hydrogen peroxide was measured by a colorimetric method with test stripes (Merckoquant), purchased to Merck.

## 3. Results and discussion

### 3.1. $\text{TiO}_2$ photocatalysis

Three different concentrations of titanium dioxide were tested (0.1 g/l, 0.2 g/l and 0.5 g/l) to disinfect samples containing zebra mussel veligers. The percentage of damaged veligers was determined by microscopic analysis after 1 and 2 h of solar irradiation.



**Fig. 3.** Undamaged veliger larvae of zebra mussel (relative values) after 60 min and 120 min of photocatalysis in the absence (x) and the presence of  $\text{TiO}_2$ : 0.1 g/l (◆), 0.2 g/l (■), 0.5 g/l (▲). The initial concentration of veligers was between 100 and 300 larvae/ml.

Fig. 3 indicates that damage in the velum was observed in ca. 40% of the larvae in the process driven with 0.1 g/l of photocatalyst, while this percentage was increased to more than 60% in the presence 0.2 g/l and 0.5 g/l. On the other hand, although some damaged individuals were detected in the control sample submitted to solar irradiation in the absence of  $\text{TiO}_2$ , results were poorer than those achieved in the presence of this material, showing the photocatalytic effect of  $\text{TiO}_2$ .

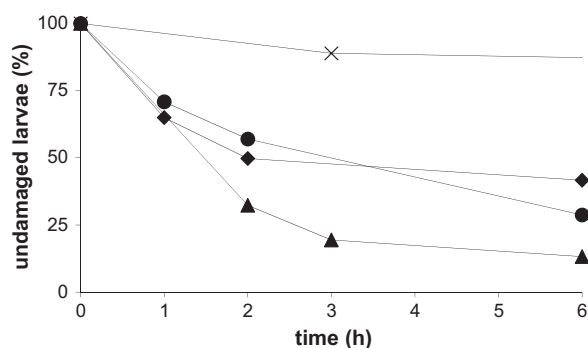
A comparison of the results obtained with the different  $\text{TiO}_2$  dosages indicate that there was a certain improvement when the photocatalyst amount was increased from 0.1 g/l to 0.2 g/l. In contrast, there was no significant variation between 0.2 g/l and 0.5 g/l. This is a behaviour described for photochemical oxidation of pollutants in the presence of  $\text{TiO}_2$  and it could be attributed to a screening effect in which the inner particles are hidden by the outer ones; these trends have also been observed in  $\text{TiO}_2$ -based disinfection, as recently reviewed [15].

Although  $\text{TiO}_2$ -photocatalysis could be useful to control zebra mussel populations and this issue deserves further research, its real applicability to prevent biofouling of irrigation pipes is limited by the impossibility of using this heterogeneous photocatalyst in slurry. Only strategies involving immobilization of particles of this material onto a suitable support could be of real interest; nevertheless, the effects on the system hydrodynamics should be carefully evaluated.

### 3.2. Photo-Fenton process

#### 3.2.1. Lab scale photo-Fenton tests

In order to overcome the inconvenience of  $\text{TiO}_2$ -based heterogeneous photocatalysis reported above, the applicability of a solar driven process in samples of Ebro River without pH modification to control veligers of zebra mussel was investigated. For this purpose, 5 mg/l of iron(II) was added to a sample of the Mequinenza Lake infested with zebra mussels, with a concentration of hydrogen peroxide of 5 mg/l. Fig. 4 shows that there was a very important effect on the larvae, as only ca. 20% of them remained undamaged after 3 h of irradiation and this value decreased to 10% after 6 h. Interestingly, the photo-Fenton process was able to enhance the disinfecting effect of hydrogen peroxide, as nearly 50% of the larvae kept their velum undamaged after 6 h of treatment with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dark Fenton also seemed to improve the performance of  $\text{H}_2\text{O}_2$  although in this case the effect was not as remarkable as in the case of photo-Fenton. Although comparable results have been achieved with  $\text{TiO}_2$  and neutral photo-Fenton under the studied experimental conditions (ca. 70% of damaged larvae) the use of homogeneous photo-Fenton appears more attractive than heterogeneous  $\text{TiO}_2$  from the technical point of view, as stated above.



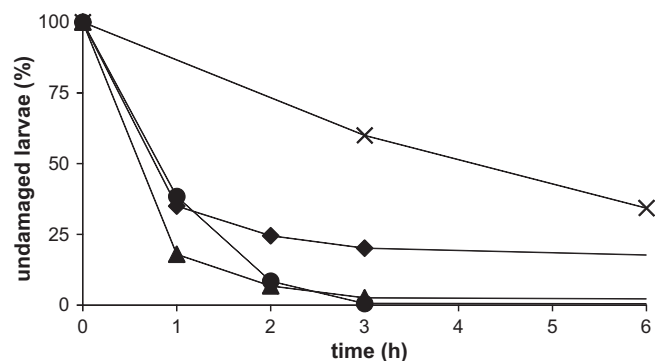
**Fig. 4.** Plot of the percentage of undamaged veligers of zebra mussel after different times of treatment at neutral pH: photo-Fenton (5 mg/l of iron and 10 mg/l of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sunlight) (▲), Fenton (5 mg/l of iron and 10 mg/l of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (●), 10 mg/l of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (◆) and irradiation in the absence of the Fenton reagent (×). The initial concentration of veligers was between 80 and 120 larvae/ml.

Regarding the mechanism for disinfection by (photo)-Fenton process, it has been reported in a recent review that hydrogen peroxide and iron inside the cells can catalyze the production of reactive oxygen radicals, producing important damages to cells [15]; furthermore, DNA disruption, oxidation of proteins and aminoacids and lipid peroxidation of membrane fatty acids have been proposed as toxicity mechanisms for the Fenton process [30].

The results reported above strongly suggest that a photo-Fenton process played a major role in the disinfection process, despite the low solubility of iron in the reaction medium (pH 6.7). However, the concentration of iron was monitored throughout the experiment and it was found to remain nearly constant in the range 1–2 mg/l, while most of the rest was kept in suspension (ca. 5 mg/l were measured according to *o*-phenantroline method when samples were not filtered); these values were above those reported for the solubility limits of inorganic Fe(III) at pH 7 given in the literature [31]. Nevertheless, the solubility of iron depends on the composition of natural waters, as it has been reported that some chelating agents can be found among dissolved organics (e.g. humic acids), which are able to increase the solubility of this cation [32,33]. The presence of these species is compatible with significant amounts of dissolved organics in the studied samples from the river Ebro (DOC was ca. 75 mg/l).

Regarding the effect of the concentration of hydrogen peroxide in the photo-Fenton process, experiments were run with a higher concentration of this reagent (340 mg/l). Under these conditions, the efficiency of the disinfection process was not significantly improved as the mortality of veligers was in the range 60–70% after 2 h of treatment. This could be attributed to a possible detrimental role of high concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as has been reported in the case of microorganisms, where increasing hydrogen peroxide concentrations resulted in a lower inactivation efficiency [30]. The concentration of iron was also increased to 20 mg/l. Also in this case no improvement was observed in the process, most probably due to the precipitation of the extra amounts of iron that were added (data not shown).

Another parameter that could be controlled in the process is pH. As reported above, it is well known that its optimal value for a photo-Fenton process is 2.8; nevertheless, highly acidic media are not compatible with a use of the treated solution for irrigation. However, slightly acidic pH values might be acceptable for the process, as they could be compatible with agricultural use of the treated water and the effect of the photo-Fenton would be probably enhanced. Fig. 5 shows that when the pH was modified to 5.5, the performance of the process was significantly improved, as 80% of the veligers were damaged after 1 h of treatment and no undamaged veliger was detected after 3 h. The Fenton process was



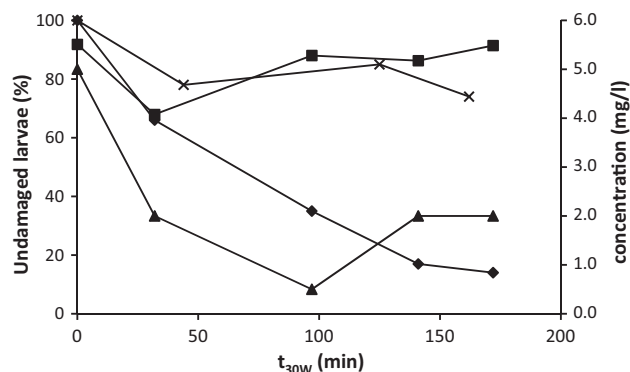
**Fig. 5.** Plot of the percentage of live veligers of zebra mussel after different times of treatment at pH 5.5: photo-Fenton (5 mg/l of iron and 10 mg/l of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sunlight) (▲), Fenton (5 mg/l of iron and 10 mg/l of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (●), 10 mg/l of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (◆) and irradiation in the absence of the Fenton reagent (×). The initial concentration of veligers was between 150 and 250 larvae/ml.

also able to disinfect the sample showing that this method could also work even in the absence of light at this pH value; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> also had a remarkable effect on the veligers, although 20% remained undamaged after 6 h.

The effect of the photo-Fenton on veligers under these conditions could be partly attributed to the slightly acidic media (ca. 30% of larvae were damaged after 3 h and approximately 70% after 6 h) as this pH value is far below the optimal range for zebra mussels (7.4–8.5) [2]. In fact, the difference between damaged individuals in the photo-Fenton process and in the control (sunlight irradiation) is 70% at neutral pH and 65% for the acidic media; hence, enhanced efficiency of photo-Fenton at pH 5.5 should be, at least partly, attributed to the effect of pH on veligers.

### 3.2.2. Bench scale photo-Fenton tests

In order to gain further insight into the real applicability of solar-driven neutral photo-Fenton, a solar photo-reactor able to treat up to 4 l of water was used. An experiment was carried out at the natural pH (6.7). Fig. 6 shows that less than 20% of larvae kept their velum undamaged after ca. 120 min of normalized irradiation intensity, showing that the process might be scaled up and deserves further research. Regarding the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, some consumption was detected and additional amounts were added at *t*<sub>30W</sub> ca. 100 min to increase the concentration to 2 mg/l, as this concentration was observed to be below 0.5 mg/l at this irradiation time. Finally, the iron amount was found to remain approximately



**Fig. 6.** Pilot plant disinfection of water containing zebra mussel veligers by means of a circumneutral photo-Fenton process. Percentage of undamaged larvae (◆), and concentrations of hydrogen peroxide (▲) and iron (■) (both of them on right axis) are plotted vs. time. Undamaged larvae in the control experiment (solar irradiation) is also given (×). The initial concentration of veligers was between 50 and 100 larvae/ml (20 larvae/ml in the control experiment).

constant in the range of 4–5 mg/l; again in this case, its enhanced solubility should be attributed to the presence of chelating agents in the aqueous sample.

#### 4. Conclusions

Preliminary laboratory scale experiments have demonstrated solar photocatalysis to be a promising alternative to eradicate zebra mussels from irrigation facilities, as more than 70% damaged larvae were observed after only 2 h of treatment. Although comparable results have been achieved using TiO<sub>2</sub> and a circumneutral photo-Fenton process, the technical applicability of the homogeneous photo-Fenton appears easier than slurry TiO<sub>2</sub>; in addition, the process is enhanced at slightly acidic pH, 5.5, which might be compatible with the use of disinfected water for irrigation. Bench scale experiments performed in a solar photo-reactor also showed the potential applicability of this methodology. However, further research is needed on this issue before real scale facilities can be designed, mainly on the application of phytotoxicity tests to the photo-treated effluents in order to rule out their potential toxic effect on crops to be irrigated, but also to elucidate the mechanism of attack of the reactive oxygen reactive species to the velum and to determine the real mortality that has been reached.

#### Acknowledgements

We want to acknowledge the financial support of Spanish Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino (Project 100/RN08/03.4) and Confederación Hidrográfica del Ebro for providing water samples infested with zebra mussel.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.cej.2011.04.009.

#### References

- [1] D.C. Aldridge, P. Elliott, G.D. Moggridge, The recent and rapid spread of the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*), *Biol. Conserv.* 119 (2004) 253–261.
- [2] C. Durán, El mejillón cebra en la Cuenca del Ebro. Confederación Hidrográfica del Ebro, Zaragoza, Spain, 2007.
- [3] A. Ricciardi, Predicting the impacts of an introduced species from its invasion history: an empirical approach applied to zebra mussel invasions, *Freshwater Biol.* 48 (2003) 972–981.
- [4] D. Glaser, J.R. Rhea, D.R. Opdyke, K.T. Russell, C.K. Ziegler, W. Ku, L. Zheng, J. Mastriano, Model of zebra mussel growth and water quality impacts in the Seneca River, New York, *Lake Reserv. Manage.* 25 (2009) 49–72.
- [5] D.L. Strayer, Twenty years of zebra mussels: lessons from the mollusk that made headlines, *Front. Ecol. Environ.* 7 (2009) 135–141.
- [6] N. Connelly, C. O'Neill, B. Knuth, T. Brown, Economic impacts of zebra mussels on drinking water treatment and electric power generation facilities, *Environ. Manage.* 40 (2007) 105–112.
- [7] J.L. Ram, S.M. Palazzolo, Globalization of an aquatic pest: economic costs, ecological outcomes, and positive applications of zebra mussel invasions and expansions, *Geogr. Compass* 2 (2008) 1755–1776.
- [8] R. Claudi, G.L. Mackie, Practical manual for zebra mussel monitoring and control, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- [9] C. Ruiz Altaba, P.J. Jiménez, M.A. López, El temido mejillón cebra empieza a invadir los ríos españoles desde el curso bajo del río Ebro, *Quercus* 188 (2001) 50–51.
- [10] S.F. Boelman, F.M. Neilson, E.A. Dardeau Jr., T. Cross, Zebra Mussel (*Dreissena polymorpha*) Control Handbook for Facility Operators, first ed., Miscellaneous Paper EL-97-1, U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS, 1996.
- [11] D.C. Aldridge, P. Elliott, G.D. Moggridge, Microencapsulated biobullets for the control of biofouling zebra mussels, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 975–979.
- [12] R. Costa, P. Elliot, P.M. Saraiva, D. Aldridge, G.D. Moggridge, Development of sustainable solutions for zebra mussel control through chemical product engineering, *Chinese J. Chem. Eng.* 16 (2008) 435–440.
- [13] D.P. Molloy, D.A. Mayer, *Pseudomonas fluorescens* strain CL145A as a zebra and quagga mussel control agent, in: 16th International Conference on Aquatic Invasive Species, Montreal, Canada, 2009.
- [14] S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, *Catal. Today* 122 (2007) 137–149.
- [15] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [16] D. Bahnemann, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Sol. Energy* 77 (2004) 445–459.
- [17] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84.
- [18] J.E. Van Benschotten, J.N. Jensen, T.J. Brady, D.P. Lewis, J. Sferazza, E.F. Neuhauser, Response of zebra mussel veligers to chemical oxidants, *Water Res.* 27 (1993) 575–582.
- [19] M.R.A. Silva, A.G. Trovó, R.F.P. Nogueira, Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 191 (2007) 187–192.
- [20] E. Lipczynska-Kochany, J. Kochany, Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH, *Chemosphere* 73 (2008) 745–750.
- [21] A. Moncayo-Lasso, C. Pulgarin, N. Benítez, Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor, *Water Res.* 42 (2008) 4125–4132.
- [22] A.W. Vermilyea, B.M. Voelker, Photo-Fenton reaction at near neutral pH, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6927–6933.
- [23] A.G. Rincon, C. Pulgarin, Comparative evaluation of Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water, *Appl. Catal. B: Environ.* 63 (2006) 222–231.
- [24] I. Paspaltsis, C. Berberidou, I. Poullos, T. Sklaviadis, Photocatalytic degradation of prions using the photo-Fenton reagent, *J. Hosp. Infect.* 71 (2009) 149–156.
- [25] A.J. Kennedy, R.N. Millward, J.A. Steevens, J.W. Lynn, K.D. Perry, Relative sensitivity of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) life-stages to two copper sources, *J. Great Lakes Res.* 32 (2006) 596–606.
- [26] J. Mersch, P. Wagner, J.C. Pihan, Copper in indigenous and transplanted zebra mussels in relation to changing water concentrations and body weight, *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (1996) 886–893.
- [27] J. Soler, A. García-Ripoll, N. Hayek, P. Miró, R. Vicente, A. Arques, A.M. Amat, Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides, *Water Res.* 43 (2009) 4441–4450.
- [28] M. Hincapie, M.I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, J.A. Sanchez-Perez, M.M. Ballesteros, S. Malato, Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances, *Catal. Today* 101 (2005) 203–210.
- [29] APHA AWWA WPCF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, Washington, DC, 1998.
- [30] F. Buyuksonmez, T.F. Hess, R.L. Crawford, R.J. Watts, Toxic effects of modified Fenton reactions on *Xanthobacter flavus* FB71, *Appl. Environ. Microbiol.* 64 (1998) 3759–3764.
- [31] F.M.M. Morel, J.G. Hering, J.G. Principles and Applications of Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons Inc., NY, USA, 1993.
- [32] T.D. Wait, Role of iron in light-induced environmental processes, in: P. Boule, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson (Eds.), From: The Handbook of Environmental Photochemistry, Part 2, Springer-Verlag, Heidelberg, 2005.
- [33] R. Yang, C.M.G. van der Berg, Metal complexation by humic substances in seawater, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7192–7197.



## Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants

A. Bernabeu<sup>a</sup>, S. Palacios<sup>a</sup>, R. Vicente<sup>a</sup>, R.F. Vercher<sup>a</sup>, S. Malato<sup>b</sup>, A. Arques<sup>a,\*</sup>, A.M. Amat<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Grupo Procesos Oxidación Avanzada, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Valencia, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, E-03801 Alcoy, Spain

<sup>b</sup> Plataforma Solar de Almería-Ciemat, Carretera de Senés km4, 04200 Tabernas, Spain

### HIGHLIGHTS

- ▶ Solar photo-Fenton has been able to remove a mixture of six emerging pollutants.
- ▶ The reaction was performed at acidic and circumneutral media.
- ▶ Reaction rate was highly influenced by the sample matrix.
- ▶ Intermediates were detected and related with changes in toxicity.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 March 2012

Received in revised form 14 May 2012

Accepted 18 May 2012

Available online 27 May 2012

#### Keywords:

Photo-Fenton  
Neutral media  
Emerging pollutants  
Humic acids  
Detoxification

### ABSTRACT

The applicability of photo-Fenton to degrade a mixture of emerging pollutants (EPs) namely amoxicillin, acetaminophen, acetemiprid, caffeine, clofibric acid and carbamazepine has been studied at different scenarios. At high concentrations, acidic photo-Fenton was able to achieve a fast removal of the EPs. Although, complete mineralization was not reached, the toxicity of the solution was decreased according to the respiration of activated sludge and luminescence of *Vibrio fischeri* assays, although according to this last assay a transitory enhancement of the toxicity was found, attributable to the formation of toxic by-products such as phenols, chlorophenols and chlorinated pyridines. Experiments carried out with 5 mg/l of each EP showed that at neutral media the process was two orders of magnitude less efficient than at acidic pH, although it was still able to remove the EPs. The aqueous matrix has a remarkable effect on the process as the presence of humic acids increased the reaction rate and inorganic salts played an inhibitory role. Finally, experiments performed with 10 µg/l of each EP showed that under those experimental conditions nearly complete removal of the EPs was reached with neutral photo-Fenton after 120 min of irradiation; in this case, humic substances played a disfavorable role.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In recent years, an important number of synthetic compounds have been found in surface waters at trace amounts, as a consequence of human activity. They are commonly referred to as emerging pollutants (EPs), because they have been recently detected and hence their potential effects on humans and natural ecosystems have not yet been elucidated [1]. Among the substances that can be considered within this group are perfluorinated compounds, pharmaceuticals, hormones, endocrine disruptors, sunscreens, algal toxins, dioxane or nanomaterials [2,3].

Emerging pollutants have been found in the effluent of wastewater treatment plants, which constitutes a major limitation for their potential reuse. Hence, development of new strategies to deal with this concern are needed. In particular, coagulation-flocculation,

adsorption onto activated carbon, biological processes or nanofiltration have been employed, as recently reviewed [4,5]. Oxidative processes are promising methods to deal with this environmental concern [6]: electrochemical methods have been demonstrated to be efficient to remove pharmaceuticals and personal care products, as reviewed by Brillas et al. [7] and, on the other hand, photochemical methods employing sunlight as irradiation source might also be of special interest because of the enhanced sustainability they involve [8]. In this context, the Fenton reagent could be useful. It consists in a mixture of iron salts and hydrogen peroxide at acidic pH; under these conditions, iron catalyzes decomposition of hydrogen peroxide into highly oxidizing species, such as hydroxyl radicals. Although this process occurs in the dark, it is greatly enhanced upon UV-vis irradiation ( $\lambda < 500$  nm) and hence, sunlight can be used as irradiation source [9].

There is some information on the treatment of emerging pollutants by the photo-Fenton process [10]; however, the use of highly acidic pH might be an important drawback for the real applicability of this method. Processes based in the Fenton reagent, including

\* Corresponding author.

E-mail address: [aarques@txp.upv.es](mailto:aarques@txp.upv.es) (A. Arques).



photo-Fenton, are less efficient at circumneutral media than at the optimum acidic pH because of the low solubility of iron at neutral media, but also to a modified mechanism which favors formation of highly oxidized iron species (e.g. ferryl ions) instead of the more reactive hydroxyl radical [11–14]. However this process might be a useful alternative to remove chemicals at  $\mu\text{g}$  or  $\text{ng L}^{-1}$ , as it is the case of EPs in effluent of wastewater treatment plants. In fact, some recent work has been devoted to explore the applicability of this methodology for this purpose [15,16].

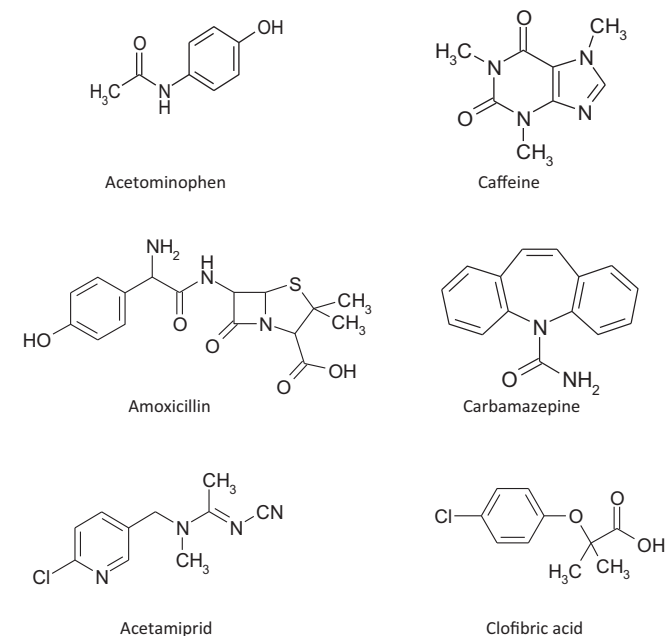
However, further research on this topic is meaningful. As EPs show diverse chemical structures, their behavior vs. photo-Fenton might be different. In addition, primary removal of the pollutant might not represent detoxification of the effluent and a careful identification of major intermediates and assessment of the toxicity of treated solutions is required. Finally, the presence of natural organic matter (e.g. humic acids) can play an important role in the process that deserves to be investigated.

With this background, the aim of this work is to gain further insight into the use of circumneutral photo-Fenton as a tertiary process to remove EPs at the effluent of a wastewater treatment plant. Experiments have been performed with a mixture of six EPs, namely amoxicillin (antibiotic), acetaminophen (analgesic), acetamiprid (insecticide), caffeine (stimulating agent), clofibric acid (metabolite of clofibrate, also employed as herbicide) and carbamazepine (psychiatric drug); chemical structures can be found at Scheme 1. Preliminary experiments have been performed at high initial concentrations of the EPs in order to allow a reliable monitoring of the process, then concentrations have been decreased down to  $10 \mu\text{g/l}$  to better reproduce EPs in the effluents of wastewater treatment plants. Changes in the toxicity, major by products formed in the process and the role of humic acids have been studied.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents

Acetaminophen, caffeine, amoxicillin, clofibric acid, carbamazepine, acetamiprid and humic acid sodium salt (AHA) were



Scheme 1. Chemical structures of EPs employed in this work.

purchased from Sigma–Aldrich. Hydrogen peroxide (30% v/v) and ferrous sulfate, used in the photo-Fenton reactions, were obtained from Panreac.

Water employed in most reactions was Milli-Q grade. In other experiments, EPs were spiked in samples taken from the effluent of the secondary settling tank of a wastewater treatment plant, which consisted in a physical–chemical primary treatment followed by an aerobic activated sludge biological reactor. The main parameters of these samples were systematically inside the following ranges: pH, 7.5; conductivity, 2.4–2.8 ms/cm; dissolved organic carbon (DOC), 15–50 mg/l; inorganic carbon, IC, 70–90 mg/l (which results in a  $\text{HCO}_3^-$  concentration of ca. 350–450 mg/l) and chemical oxygen demand (COD) 60–120 mg/l.

### 2.2. Photo-Fenton experiments

Photo-Fenton processes were carried out with the mixture of six EPs; the initial concentration of each EP was between  $10 \mu\text{g/l}$  and  $50 \text{ mg/l}$ . The amount of iron was  $5 \text{ mg/l}$ , added as iron(II) sulfate. The stoichiometric amount of hydrogen peroxide required to mineralize all the organics was added at the beginning of the experiment. The reaction was carried out at the optimal pH value (2.8), and at  $\text{pH} = 7$ ; sulfuric acid or sodium hydroxide were employed to adjust the pH. Eventually, humic acids ( $10 \text{ mg/l}$ ) were added to the reaction mixture.

Samples were irradiated with a solar simulator (Oriol Instruments, Model 81160 equipped with a 300 W xenon lamp) in cylindrical open glass vessels. Magnetic stirring was kept all along the reaction time and water was periodically added in order to compensate for the evaporation loss. Temperature was ca.  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  throughout the experiment. Before analysis all samples were filtered through polypropylene ( $0.45 \mu\text{m}$ ) and, eventually, pre-concentrated following the procedure described below, or neutralized when submitted to bioassays. Those samples used for biological analysis or for COD measurements were free of hydrogen peroxide.

### 2.3. Analysis

The concentration of each EP was determined by UHPLC (Perkin Elmer model Flexar UPLC FX-10) equipped with a Brownlee Analytical column (DB-C18). A mixture of acetonitrile (A) and a 0.1% formic acid aqueous solution (B) was used as eluent. The relative amount of each solvent was changed in a linear gradient, from 3% A to 70% A in 8 min; the flow rate was  $0.3 \text{ ml/min}$ . Retention times were 1.7 for acetaminophen, 2.1 for amoxicillin, 3.3 for caffeine, 4.9 for acetamiprid, 5.6 for carbamazepine and 6.2 for clofibric acid. The wavelengths used for the EPs quantitations were: 205 nm (acetaminophen, amoxicillin, caffeine and carbamazepine), 225 nm (clofibric acid) and 245 nm (acetamiprid). For the experiments containing  $10 \mu\text{g/l}$  of each EP, the samples were pre-concentrated by solid phase extraction (SPE); briefly, 250 ml of sample were flown through a LiChrolut EN 200 mg (Merck) cartridge; then EPs were recovered with 3 ml of methanol.

Eventually, the reaction products were analyzed by GC–MS; a gas chromatograph GCMS-QP2010S (Shimadzu) equipped with a quadrupole mass analyzer was employed.  $10 \mu\text{l}$  of sample obtained after SPE concentration (see above) were injected; the temperature of the injector was  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  and the split ratio was 1:30. A Meta X5 Teknokroma column was used and helium was employed as carrier gas, with a flow rate of  $35 \text{ cm}^3/\text{s}$ . The column temperature was kept at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  for 3 min, then it was increased with a  $8 \text{ }^\circ\text{C/min}$  rate from  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  and finally it was kept at  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  for 3 min.

DOC was determined with a Shimadzu model TOC-V CSH apparatus. COD was determined photometrically according to the dichromate method [17]; digestions were performed at  $148 \text{ }^\circ\text{C}$  in a Thermoreaktor TR300 (Merck) and a Spectroquant NOVA 60

(Merck) was used for the photometric determination. The concentration of iron was monitored according to the *o*-phenantroline standardized procedure [16]. Briefly, iron is reduced to iron (II) by addition of hydroquinone at a pH = 3.5; then *o*-phenantroline is added and the red complex formed is determined photometrically at 508 nm. Hydrogen peroxide was estimated by a colorimetric method with test stripes (Merckoquant), purchased to Merck.

Inhibition of the luminescence of *Vibrio fischeri* assays were performed according to the standardized ISO 11348-3 norm, using lyophilized bacteria (*V. fischeri*, NRRL B-11177, Macherey–Nagel). Reconstitution of the bacteria was performed according to the standard procedure, using a salty solution. The luminescence was determined with a Luminometer Lumiflux-Bio-10 (Macherey–Nagel). Toxicity was determined after 15 min incubation. Distilled water and zinc sulfate were used in control experiments. Toxicity of slightly colored samples, due to the presence of humic substances, was corrected by subtracting their absorbances at 490 nm. Inhibition of the respiration of activated sludge respiration was performed according to an adaptation of the OECD 209 test, as described in detail elsewhere [18], using a BM3-LAB (Neurtek) respirometer equipped with an oxygen sensor (WTW-Cell Ox); Briefly, activated sludge was brought to its maximum oxygen uptake rate (OUR) by addition of highly biodegradable sodium acetate; Then, sample containing the EPs was added and the decrease in the OUR was associated to the toxicity.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Photo-Fenton process at acidic pH

The effect of a photo-Fenton process was first checked at acidic medium (pH = 2.8) using an initial high concentration of the target pollutants (50 mg/l). Fig. 1 shows that complete abatement of the parent pollutants was achieved after 50 min of irradiation. In fact, more than 90% removal of the pollutants was reached after 15 min, except for acetaminiprid, which was more reluctant to this treatment.

However, the elimination of the pollutants did not result in a complete mineralization of the sample, due to the formation of organic intermediates during the process. Fig. 2 shows that the

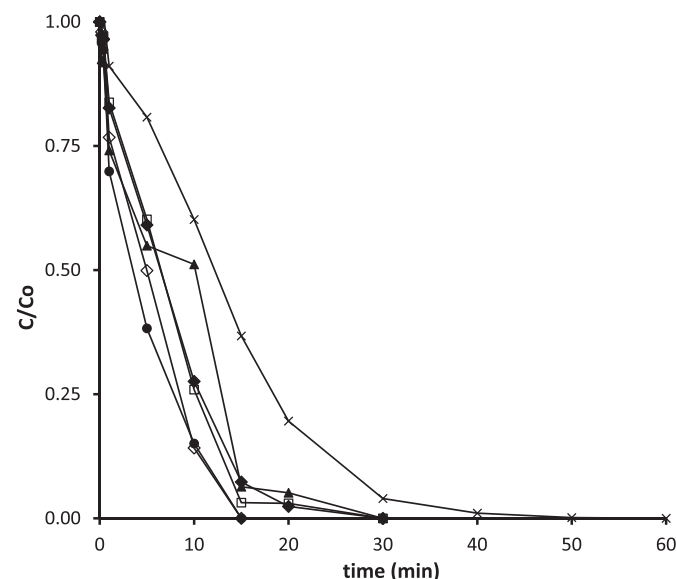


Fig. 1. Photodegradation of a mixture of 6 EPs with an initial concentration of 50 mg/l by means of a photo-Fenton process at acidic medium under simulated sunlight. Plot of the relative concentration vs. time: amoxicillin (▲), acetaminophen (●), acetaminiprid (×), caffeine (□), clofibric acid (◆) and carbamazepine (◇).

elimination of dissolved organic carbon after 60 min of irradiation was only moderate (ca. 30%). A more remarkable decrease of chemical oxygen demand was observed during the reaction (ca. 50% in 60 min) indicating that noticeable oxidation occurred. This is more easily appreciated by the carbon oxidation state (COS), which is an intensive parameter that can be considered as a good indicator of the efficiency of the oxidative process [19]. COS can be calculated by the following equation:

$$\text{COS} = 4 - 1.5 \frac{\text{COD}}{\text{DOC}_0} \quad (1)$$

where  $\text{DOC}_0$  is the initial dissolved organic carbon of the solution and COD is the chemical oxygen demand at the sampling time (both parameters expressed as mg/l). Before  $t = 30$  min, there was a fast increase in this parameter, while it remained more stable beyond this point, showing that the photo-Fenton was more efficient at the early stages of the process.

Another parameter relating DOC and COD is average oxidation state (AOS). It can be calculated by Eq. (2), which is similar to that employed for COS, but with DOC determined at the sampling time.

$$\text{AOS} = 4 - 1.5 \frac{\text{COD}}{\text{DOC}} \quad (2)$$

Also in this case, a noticeable variation in this parameter was observed until  $t = 30$  min (see Fig. 2), which can be associated to changes in the composition of dissolved organics, being more oxidized as the process proceeded [20] (note that AOS only refers to dissolved organics, as DOC at the sampling time is used for calculations, while  $\text{CO}_2$  formed by mineralization is also included with an oxidation state +4 in the COS, as initial DOC is used in this case).

Changes in the dissolved organic matter might result in a concomitant variation in the toxicity of the sample. This was studied using two different methods, namely inhibition of the respiration of activated sludge and inhibition of the luminescence of *V. fischeri*. Results in Fig. 3 shows that according to the activated sludge assay, the initial toxicity was ca. 50% and the sample was detoxified after 10 min of irradiation. In sharp contrast with this, luminescence assays showed an increase in the toxicity in the first stages of the process, reaching a maximum after 10 min of reaction. Then, toxicity decreased to reach values below 10% after 40 min. This quantitative divergence in the toxicity values is not surprising, as this parameter strongly depends on the bioassay that has been employed [21]. In particular, differences between activated sludge and *V. fischeri* assays have been previously observed [18] and they are attributable to the sensibility of the microorganisms that are employed: activated sludge consists in a consortium of microorganisms present in biological reactors of wastewater treatment

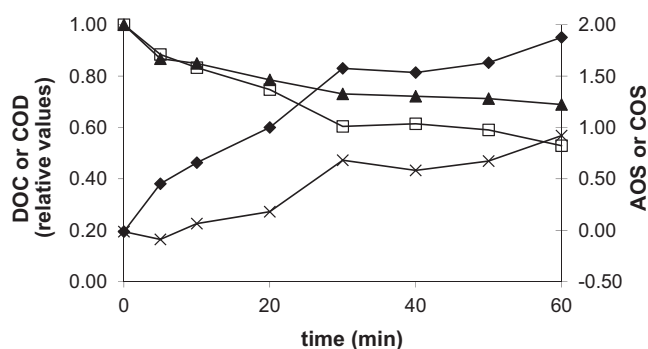


Fig. 2. Photodegradation of a mixture of 6 EPs with an initial concentration of 50 mg/l by means of a photo-Fenton process at acidic medium under simulated sunlight. Plot of changes in COD (□), DOC (▲), AOS (×) and COS (◆) vs. irradiation time.

plants and hence, they have developed some adaptation and resistance to chemical contaminants; on the other hand, *V. fischeri* bacteria show high sensibility towards pollutants [22]. Using 50 mg/l as the initial concentration of each EP is far above those concentrations typically found in the effluent of wastewater treatment plants; hence, detoxification observed at these high concentrations might indicate that applying photo-Fenton at  $\mu\text{g/l}$  level to this mixture of EPs will not produce any worrying effect on toxicity.

It seems interesting to gain further insight into the changes in toxicity determined according to the *V. fischeri* assay. First, the  $\text{EC}_{50}$  was calculated for each pollutant, as well as their individual toxicity at the concentration employed in the experiment (see Table 1). It is interesting to note that the toxicity of the untreated sample (ca. 60%) was well above the cumulative effect of the individual contaminants (below 25%), indicating that there is some synergetic effect due to the mixture of all six emerging pollutants. The trends observed in the *V. fischeri* experiments along the photo-Fenton process can be explained by the formation of toxic by-products in the oxidation of the parent EPs. This behavior has been already observed by other authors in advanced oxidation processes; for instance, Oturan et al. associated an initial increase in the toxicity of a solution containing diuron submitted to an electro-Fenton treatment to the formation of more toxic oxidation by-products [23]. In order to investigate this point, GC-MS analyses were performed with samples taken after different periods of reaction (see Table 2). Although it is difficult to associate the enhancement of the toxicity in such a complex mixture to the formation of a single compound, it is remarkable that significant amounts of phenols, chlorophenols and chlorinated pyridines, were detected in those samples showing higher toxicity ( $t = 5\text{--}15$  min of treatment). In fact, the toxicity of all six EPs used in the work ( $\text{EC}_{50}$  of hundreds or even thousands mg/l, see Table 1) is well below that found in literature for chlorinated aromatics, whose  $\text{EC}_{50}$  are typically below some tens of mg/l [24,25]. Formation of these chlorinated by-products can be attributed to the photo-oxidation of clofibric acid and acetamiprid. In this context, it has been reported that no significant detoxification or even some increase in the toxicity has been observed along the reaction of acetamiprid with  $\cdot\text{OH}$  radicals or singlet oxygen [26,27].

### 3.2. Photo-Fenton at neutral media

Although using 50 mg/l as the initial concentration of each EP is useful to obtain a better monitoring of the reaction, these values are far above those typically found in the effluents of wastewater treatment plants. Lower EP concentrations might allow using milder reaction conditions and hence, testing other strategies might be meaningful, namely, the use of the Fenton reagent at circumneutral

**Table 1**

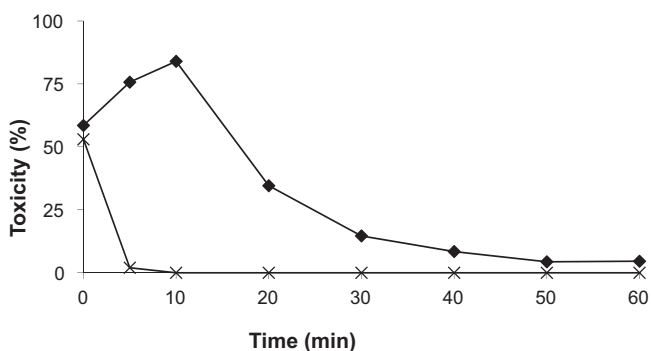
$\text{EC}_{50}$  and inhibition caused by 50 mg/l of each EP, determined according to the inhibition of luminescence of *V. fischeri* bacteria.

Compound	$\text{EC}_{50}$ (mg/l)	% Inhibition caused by 50 mg/l
Acetaminophene	2600	>1
Caffeine	3700	>1
Acetamiprid	110	20
Amoxicillin	1350	>1
Carbamazepine	280	>1
Clofibric acid	280	>1

media. In a first step, a more diluted mixture of the six emerging pollutants (5 mg/l) was treated at the pH value of 2.8 and at circumneutral pH (7.2). Fig. 4A and H shows that at the optimal acidic pH all the pollutants were removed after 15 min of treatment, while under neutral conditions irradiation times were noticeably higher, as some EPs remained in the solution after 6 h. In order to obtain more quantitative data, the kinetic profiles obtained for each pollutant were fitted to a semilogarithmic plot and the pseudo-first order rate constants were calculated from the slope of this plot. Rate constants obtained at neutral pH (ranging from  $0.002\text{ min}^{-1}$  for acetamiprid to  $0.015\text{ min}^{-1}$  for clofibric acid) were two orders of magnitude lower than at the optimal pH (which were between  $0.17\text{ min}^{-1}$  for acetamiprid and  $0.72\text{ min}^{-1}$  for amoxicillin); the worse performance of the photochemical process at neutral medium is attributable to the low solubility of iron salts at this pH, changes in the speciation of dissolved iron and to the existence of an alternative reaction mechanism, which favors formation of less reactive iron(IV) species instead of hydroxyl radicals [11]. However, the photochemical elimination of the EPs in the neutral media in the presence of the Fenton reagent is faster than in the case of photolysis (Fig. 4F). Only in the case of clofibric acid, which suffers very fast photolysis under the studied conditions, and acetamiprid, similar reaction rates were measured in neutral photo-Fenton and photolysis.

In order to gain further insight into the mechanism at neutral medium, experiments were carried in the presence of *t*-butanol, a well known hydroxyl radical scavenger. In order to simplify the system, experiments were carried out only with caffeine; this compound was chosen because suffers negligible photolysis and reaction is slow enough to allow the measurement of accurate kinetic data. Pseudo first order rate constants were determined with and without *t*-butanol at neutral pH; for the sake of comparison these experiments were also driven at the optimal pH = 2.8 (Fig. 5). In both cases, a decrease in the reaction rate was observed in the presence of *t*-butanol, however, it was more remarkable at acidic medium as  $k$  was  $0.45\text{ min}^{-1}$  without *t*-butanol and  $0.018\text{ min}^{-1}$  in the presence of the radical scavenger, what means a 96% decrease; in sharp contrast, only 59% decrease was measured at neutral medium ( $0.027\text{ min}^{-1}$  and  $0.011\text{ min}^{-1}$ , respectively). This is in agreement with a higher formation rate of  $\cdot\text{OH}$  at acidic pH according to a classical photo-Fenton process, while a modified mechanism occurs at circumneutral pH favoring the formation of other oxidizing agents, such as ferryl species.

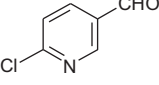
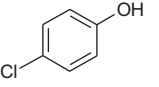
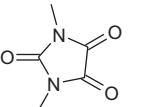
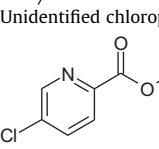
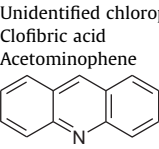
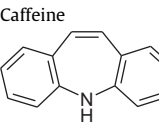
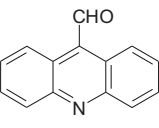
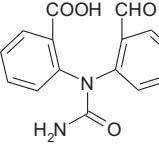
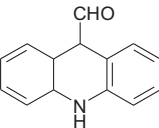
Other species found in the aqueous matrix (e.g. inorganic ions or dissolved organic matter) might show some influence on neutral photo-Fenton. Regarding to the effect of organic matter, studying the effect of humic substances appeared interesting, as this group of compounds are the most widely distributed organic materials [28] and they are photochemically active; for this purpose, humic acids (10 mg/l) were added to mixture of the EPs. Comparison between Fig. 4 A and B indicates that faster removal of the pollutants was reached in the presence of the humic substances. This effect has been previously observed in the removal of other chemicals by Fenton process [29,30] and a complex formed between iron and the humic substances was proposed as the key species in the process. Recently, a significant increase in the photo-Fenton



**Fig. 3.** Changes in the toxicity according to the *V. fischeri* assay (♦) and inhibition of the respiration of activated sludge (×) of a mixture of 6 EPs with an initial concentration of 50 mg/l of each EP submitted to a photo-Fenton process at acidic medium under simulated sunlight.

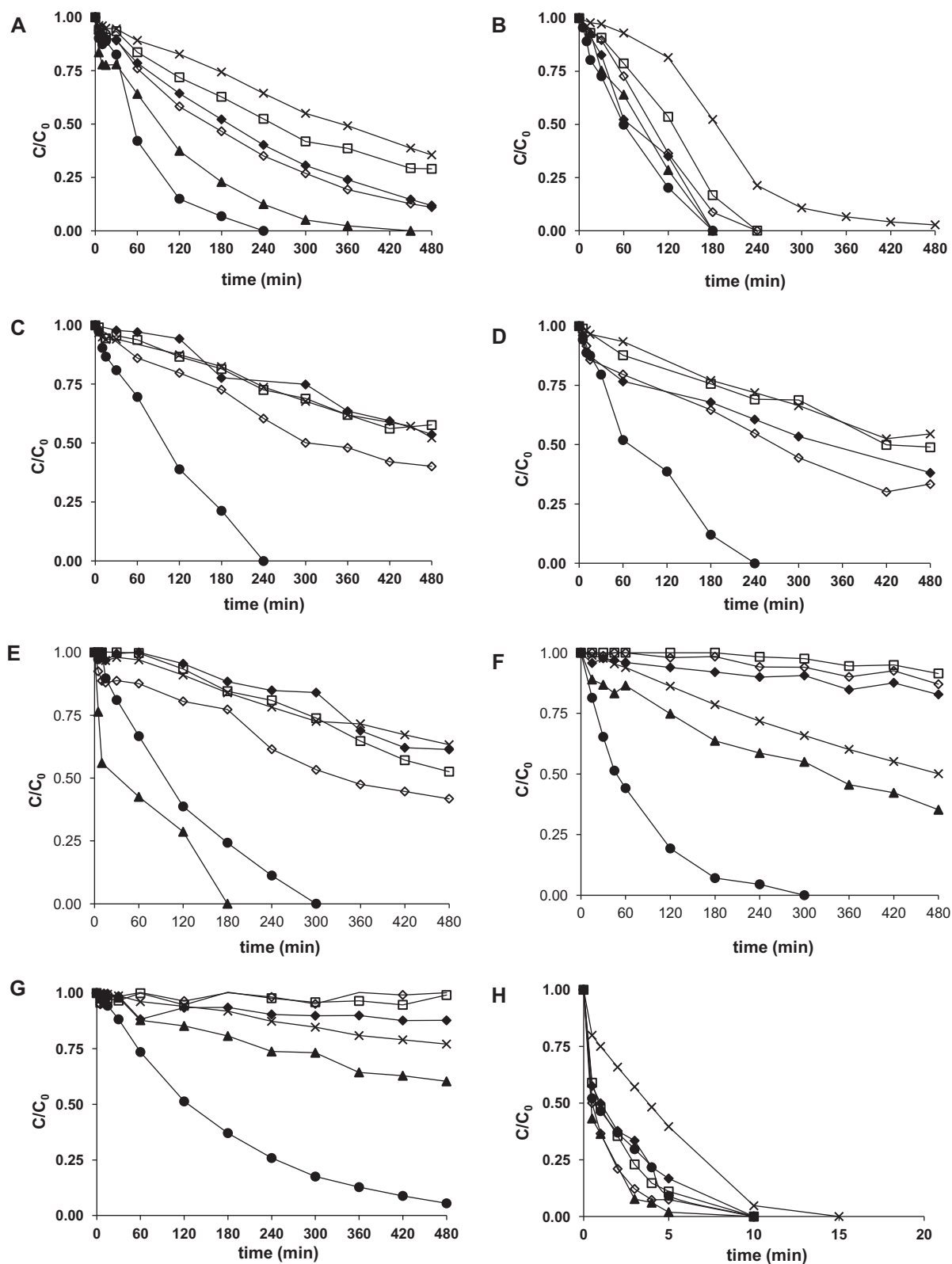
**Table 2**

Organic by products detected in samples taken at different periods of a photo-Fenton process at acidic pH under simulated sunlight (initial concentration of each EP = 50 mg/l. Compounds are qualitatively divided into major (M), noticeable or tare (T) amounts depending on the peak area. When possible, a parent EC has been assigned to each intermediate.

tr	Compound	<i>t</i> = 5 min	<i>t</i> = 10 min	<i>t</i> = 15 min	<i>t</i> = 30 min	Parent compound
11.4		T	T	T	T	Acetamidrid
12.0		M	M	N	–	Clofibrac acid
12.1		T	N	T	N	Caffeine
13.5	Unidentified chlorophenol	–	T	–	–	
13.8		–	–	–	T	
16.5	Unidentified chlorophenol	N	N	N	–	Acetamidrid
19.0	Clofibrac acid	T	–	T	–	–
20.8	Acetaminophene	M	M	M	–	
21.6		T	T	–	–	Carbamazepine
22.3	Caffeine	M	M	N	–	–
24.0		N	N	T	–	Carbamazepine
25.0		N	N	T	–	Carbamazepine
27.2		T	–	–	–	Carbamazepine
27.6		N	N	T	–	Carbamazepine
28.4	Carbamazepine	M	N	N	–	–
29.6	Acetamidrid	M	M	M	N	–

reaction rate has been observed in the presence of humic acids [31]; however, according to literature, ·OH radical have been found not to play a major role in the process and hence, other oxidizing species might be responsible for the pollutants oxidation [12]. In fact, experiments carried out in the presence of *t*-butanol with caffeine as model compound showed that in the presence of humic acids, the decrease in the rate constant was only 37% (data not shown), even lower than the 59% recorded at neutral media without humic acids; this is in agreement with an alternative mechanism to ·OH playing a more relevant role under these conditions. Despite the possible modification of the mechanism at neutral pH and in the presence of humic substances, the Fenton reagent plays the major role in the process and hydrogen peroxide is the actual oxidizing agent, as irradiation of a solution containing humic acids and iron (but without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gave similar reaction profiles than photolysis of the EPs (compare Fig. 4F and G).

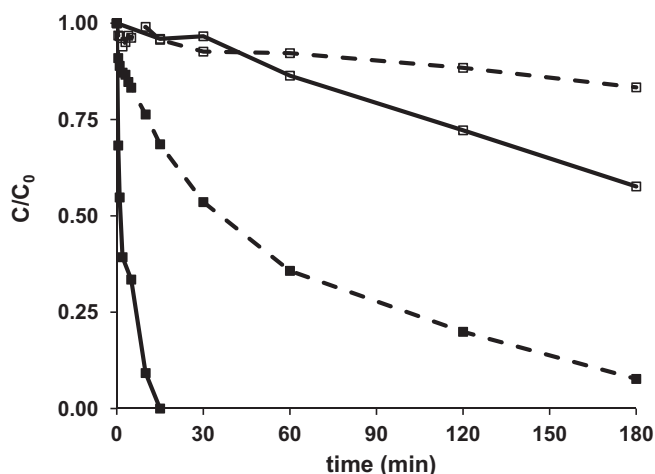
Experiments were carried out using tap water, with and without humic substances (Fig. 4C and D, respectively). In this case, lower reaction rates were obtained, showing that the sample matrix played an inhibitory role. This can be attributed to the presence of inorganic salts in the medium, which have been described to inhibit the (photo)-Fenton reaction, probably because of their scavenging role towards the reactive species involved in the process. In this context, the presence of carbonates (mainly HCO<sub>3</sub><sup>–</sup>) at neutral pH, have been reported to inhibit the photo-Fenton process [32] as it is well known that CO<sub>3</sub><sup>2–</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>–</sup> compete with organic contaminants for hydroxyl radical reactions, and significantly decrease the pollutants degradation [33]; hence, the remaining reactivity detected under these conditions might be attributed to the existence of alternative oxidizing species, as indicated by the *t*-butanol experiments. In addition to this, carbonates have been reported to change iron speciation, which might



**Fig. 4.** Photodegradation of a mixture of 6 EPs with an initial concentration of 5 mg/l under simulated sunlight. Plot of the relative amounts of amoxicillin (▲), acetaminophen (◆), acetemiprid (×), caffeine (□), clofibrac acid (●) and carbamazepine (◇). Experimental condition were: neutral photo-Fenton in distilled water (A), neutral photo-Fenton in distilled water and humic acids (B), neutral photo-Fenton in tap water (C), neutral photo-Fenton in tap water and humic acids (D), neutral photo-Fenton spiking the EPs in a wastewater treatment plant effluent (E), photolysis in distilled water (F), photolysis in the presence of humic acids and iron (G), and photo-Fenton at pH = 2.8 in distilled water (H, note the different scale). Clofibrac acid acetaminophen.

also have a remarkable influence on the performance of the Fenton system [34].

Finally, an effluent from a wastewater treatment plant (see Section 2 for main parameters) was spiked with 5 mg/l of each EP and



**Fig. 5.** Plots of the concentration of caffeine during a photo-Fenton process with (discontinuous line) and without (continuous line) *t*-butanol at acidic (black symbols) or neutral (empty symbols) media.

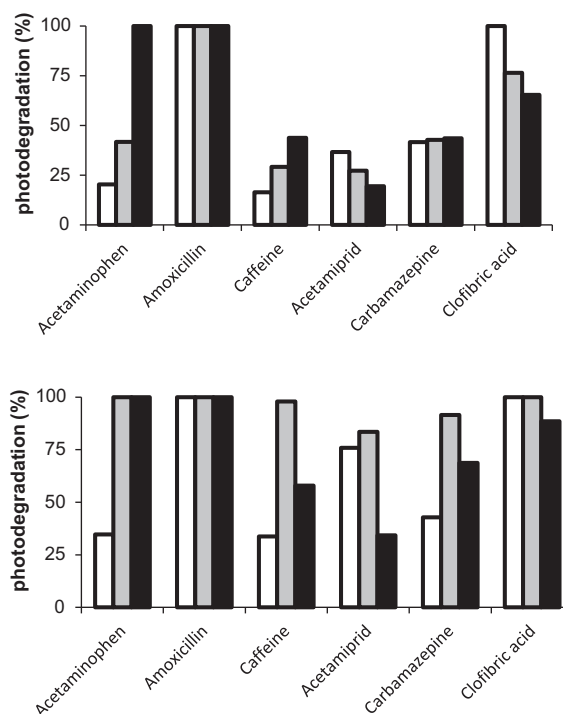
submitted to a neutral photo-Fenton process (Fig. 4E). In this complex sample, different effects are expected to occur: (a) the presence of inorganic salts might inhibit the photo-Fenton process, (b) organics able to form photo-active complexes with iron might increase the reaction rate and (c) other organics could compete with the EPs for the reactive species resulting in a lower reaction rate. Comparison of Fig. 4A and E indicates that the removal of the EPs was slower than in distilled water, meaning that the inhibitory effects are predominating. In fact, results are only slightly better than those achieved with tap water. However, the EPs removal is still faster than for photolysis, showing that reactive species generated by neutral photo-Fenton are responsible for some EPs oxidation.

Toxicity was measured in all cases according to the *V. fischeri* assay. The initial values were in this case ca. 5%, and some increase was determined at the beginning of the process, attributable to the formed by-products; nonetheless toxicities were systematically below 20%. As the concentration of EPs found in the effluents of wastewater treatment plants are several orders of magnitude below those employed in these experiments, a hypothetical increase in the toxicity along the photo-Fenton process should not be considered a major threat.

### 3.3. Neutral photo-Fenton at low EPs concentrations

Experiments above reported have been conducted at concentrations well above those commonly found at the effluents of wastewater treatment plants. Hence, it is convenient to explore the behavior of those compounds at lower concentrations. For this purpose, a series of experiments were performed in distilled water with the mixture of EPs, at an initial concentration of 10 µg/l of each contaminant, in the presence and absence of humic acids. The percentages of removal for the reaction with and without humic acids, together with the photolysis of the EPs after 30 and 120 min of irradiation are given in Fig. 6. Neutral photo-Fenton enhanced significantly the elimination of acetaminophen, carbamazepine and caffeine; this was not the behavior of clofibric acid, which suffered the fastest photolysis among the studied EPs, and acetamidrid, which was the most reluctant to photo-Fenton. Finally, removal of amoxicillin was very fast in all cases, as its concentration was below the quantitation limit after 30 min.

Regarding to humic substances, the presence of these organics did not result in an improved performance of the photo-Fenton,



**Fig. 6.** Photodegradation of a mixture of 6 EPs with an initial concentration of 10 µg/l by means of a photo-Fenton process at neutral pH under simulated sunlight. Percentage of photodegradation achieved after 30 min (above) and 120 min (below) of irradiation. Reactions were carried out without (grey bars) and with 10 mg/l of humic acids, (black bars). Photolysis of the EPs is also shown (white bars).

in sharp contrast with observations with the mixture containing 5 mg/l of each EP. This could be due to a competitive role of humic acids for the reactive species formed in the process which compensates for the potential enhanced formation of reactive species: as the employed amount of humics was the same in both situations (10 mg/l), in the more diluted solution, the ratio EP/humic substances decreases and hence, reaction of the generated oxidative species becomes more likely with the humic substances than with the EPs.

## 4. Conclusions

Photo-Fenton process at mild conditions has been able to treat a mixture of six emerging pollutants at moderate reaction times when they are at low concentrations. The aqueous matrix had a remarkable influence in the process; in particular, humic substances played a favorable role in the process at high EPs concentrations, although the opposite behavior was observed as the EPs/humics ratio decreased, most probably due to a scavenging effect of these substances. Despite some toxic by-products have been detected when experiments were conducted at high concentration of the EPs, this is not a major drawback, as they are eliminated after longer reaction times and, more important, toxicities are very low at the concentration ranges commonly reported for EPs at the effluents of wastewater treatment plants.

## Acknowledgements

We want to thank the financial support of Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2009-13459-C05-03) and (CTQ 2009-13459-C05-01).

## References

- [1] K.E. Murray, S.B. Thomas, A.A. Badour, Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 3462–3471.
- [2] S.D. Richardson, Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.* 80 (2008) 4373–4402.
- [3] M. Petrovic, D. Barceló, Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants, *Anal. Bioanal. Chem.* 385 (2006) 422–424.
- [4] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination* 239 (2009) 229–246.
- [5] Z. Liu, Y. Kanjo, S. Mizutani, Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 731–748.
- [6] S.K. Khetan, T.J. Collins, Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2319–2364.
- [7] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631.
- [8] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends, *Catal. Today* 147 (2009) 1–59.
- [9] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84.
- [10] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–412.
- [11] S.J. Hug, O. Leupin, Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH dependent formation of oxidants in the Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2734–2742.
- [12] A.W. Vermilyea, B.M. Voelker, Photo-Fenton reaction at near neutral pH, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 6927–6933.
- [13] A.L. Pham, C. Lee, F.M. Doyle, D. Sedlak, A silica-supported iron oxidative catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 8930–8935.
- [14] S. Pang, J. Jiang, J. Ma, Oxidation of sulfoxides and arsenic(III) in corrosion of nanoscale zero valent iron by oxygen: evidence against ferryl ions (Fe(IV)) as active intermediates in Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 307–312.
- [15] N. Klamerth, L. Rizzo, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Degradation of fifteen emerging contaminants at 1  $\mu\text{g l}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents, *Water Res.* 44 (2010) 545–554.
- [16] A. Bernabeu, R.F. Vercher, L. Santos-Juanes, P.J. Simón, C. Lardín, M.A. Martínez, J.A. Vicente, R. González, C. Llosá, A. Arques, A.M. Amat, Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents, *Catal. Today* 161 (2011) 235–240.
- [17] APHA AWWA WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater (20th ed.), American Public Health Association, Washington, DC, 1998.
- [18] A.M. Amat, A. Arques, A. García-Ripoll, L. Santos-Juanes, R. Vicente, I. Oller, M.I. Maldonado, S. Malato, A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses, *Water Res.* 43 (2009) 784–792.
- [19] A.M. Amat, A. Arques, F. Galindo, M.A. Miranda, L. Santos-Juanes, R. Vercher, R. Vicente, Acridine yellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 220–226.
- [20] V. Sarria, S. Parra, N. Adler, P. Peringer, N. Benitez, C. Pulgarin, Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds, *Catal. Today* 76 (2002) 301–315.
- [21] L. Rizzo, Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment, *Water Res.* 45 (2011) 4311–4340.
- [22] M. Gutiérrez, J. Etxebarria, L. de las Fuentes, Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between microtox<sup>®</sup> and activated sludge oxygen uptake inhibition, *Water Res.* 36 (2002) 919–924.
- [23] N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.J. Aaron, Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemosphere* 73 (2008) 1550–1556.
- [24] M. Ma, Z. Tong, Z. Wang, W. Zhu, Acute toxicity bioassay using the freshwater luminescent bacterium *Vibrio-qiinghaiensis* sp. November-Q67, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62 (1999) 247–253.
- [25] M. Krebel, H. Kusic, N. Koprivanac, J. Meixner, A.L. Bozic, Treatment of chlorophenols by UV-based processes: correlation of oxidation by-products, wastewater parameters and toxicity, *J. Environ. Eng.* 137 (2011) 639–649.
- [26] M.L. Dell'Arciprete, L. Santos-Juanes, A. Arques, R. Vicente, A.M. Amat, J.P. Furlong, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez, Reactivity of hydroxyl radicals with neonicotinoid insecticides: mechanism and changes in toxicity, *Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 1016–1023.
- [27] M.L. Dell'Arciprete, L. Santos-Juanes, A. Arques, R.F. Vercher, A.M. Amat, J.P. Furlong, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez, Reactivity of neonicotinoid insecticides with singlet oxygen, *Catal. Today* 151 (2010) 137–142.
- [28] R. Sutton, G. Sposito, Molecular structure in soil humic substances: the new view, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9009–9015.
- [29] E. Lipczynska-Kochany, J. Kochany, Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH, *Chemosphere* 73 (2008) 745–750.
- [30] A. Georgi, A. Schierz, U. Trommler, C.P. Horwitz, T.J. Collins, F.D. Kopinke, Humic modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 26–36.
- [31] N. Klamerth, S. Malato, M.I. Maldonado, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents, *Catal. Today* 161 (2011) 241–246.
- [32] N. Klamerth, N. Miranda, S. Malato, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, M.I. Maldonado, J.M. Coronado, Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild photo-Fenton and TiO<sub>2</sub>, *Catal. Today* 144 (2009) 124–130.
- [33] G.V. Buxton, A.J. Elliot, Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions, *Radiat. Phys. Chem.* 27 (1986) 241–243.
- [34] D.W. King, R. Farlow, Role of carbonate speciation on the oxidation of Fe(II) by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Mar. Chem.* 70 (2000) 201–209.

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/watres](http://www.elsevier.com/locate/watres)

# Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances

Luciano Carlos<sup>a,\*</sup>, Daniel O. Mártire<sup>a</sup>, Mónica C. Gonzalez<sup>a</sup>, Juan Gomis<sup>b</sup>,  
Antonio Bernabeu<sup>b</sup>, Ana M. Amat<sup>b</sup>, Antonio Arques<sup>b,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CCT-La Plata-CONICET, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de correo 16, Sucursal 4, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina

<sup>b</sup> Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy, Alcoy, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 28 February 2012

Received in revised form

3 May 2012

Accepted 12 June 2012

Available online 19 June 2012

### Keywords:

Emerging pollutants

Photolysis

Humic acids

Toxicity

By-products

## ABSTRACT

The photodegradation of a mixture of the emerging pollutants (EPs) clofibric acid, amoxicillin, acetamidiprid, acetaminophen, carbamazepine, and caffeine was studied under irradiation with a xenon lamp. The quantum efficiencies of the EPs were determined when irradiated individually. Experiments with the mixture of the EPs showed that indirect photoprocesses attributable to interaction between EPs can either enhance the photodegradation rate by photosensitization or decrease it by quenching processes. The addition of humic substances (HS) to the solutions resulted in an increase of indirect photoprocesses with higher effects on acetaminophen and carbamazepine; this was more remarkable when a filter was used to cut off radiation in the range 280–295 nm. Experiments carried out with chemical probes indicated that the triplet excited states of HS play a major role in the photosensitization process, although the contribution of other species cannot be completely ruled out. Additionally, *V. fischeri* toxicity tests showed a synergistic effect produced by the mixture of EPs before irradiation. Photodegradation resulted in an enhanced toxicity of the solution at the initial steps of the process, which was associated both with synergistic effects and with the formation of toxic photodegradation by-products of clofibric acid.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Emerging pollutants (EPs) are a group of chemical substances that have been recently detected in fresh waters, as a result of human activities. Perfluorinated compounds, pharmaceuticals, hormones, endocrine disruptors, disinfection byproducts, sunscreens, flame retardants, algal toxins, dioxane, pesticides and their degradation byproducts or nanomaterials are considered within this group (Petrovic and Barceló, 2006;

Richardson, 2008). Although they are commonly found at low concentration (typically  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), they constitute an important concern because their potential effects on humans and natural ecosystems still remain unexplored (Murray et al., 2010).

Different natural processes have been described to remove EPs from surface waters, namely, adsorption onto sediments, biodegradation or photolysis with sunlight (Pal et al., 2010). Solar-driven photo-degradation has been identified as the

\* Corresponding author. Tel.: +54 221 4257430; fax: +54 221 4254642.

\*\* Corresponding author. Tel.: +34 966528417; fax: +34 966528438.

E-mail addresses: [lcarlos@quimica.unlp.edu.ar](mailto:lcarlos@quimica.unlp.edu.ar) (L. Carlos), [aarques@txp.upv.es](mailto:aarques@txp.upv.es) (A. Arques).

0043-1354/\$ – see front matter © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.022>

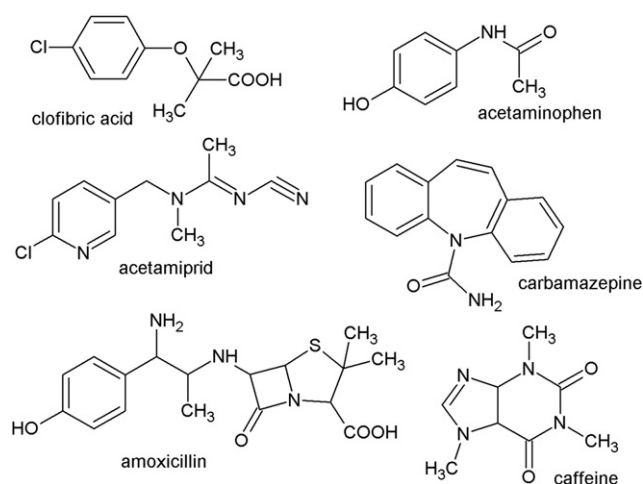


most efficient among these processes for some families of EPs, such as pharmaceuticals (Khetan and Collins, 2007; Tixier et al., 2003). Two different mechanisms have been proposed for sunlight mediated reactions: direct substrate photolysis or indirect reactions promoted by reactive species generated by natural photosensitizers like nitrate or dissolved organic matter (DOM) (Khetan and Collins, 2007; Razavi et al., 2011).

The presence of DOM might be of critical importance for photochemical reactions of EPs in surface waters (Xu et al., 2011). In particular, the study of the effect of humic substances (HS), the main fraction of DOM, on the photochemical removal of EPs seems meaningful because HS can promote the transformation of many organic contaminants under sunlight irradiation, either through the formation of reactive oxygen species (ROS), such as hydroxyl radical ( $\text{HO}\cdot$ ), singlet oxygen ( $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ ) and superoxide (Goldstone and Voelker, 2000; Paul et al., 2004; Vaughan and Blough, 1998), or mediated by the triplet-excited states of the HS ( $^3\text{HS}^*$ ) (Canonica, 2007). However, HS may also retard the removal of the EPs by screening sunlight due to HS light absorption in a wide range of wavelengths. Therefore, HS are expected to influence the photochemical fate of the EPs and their persistence in natural water (Guerard et al., 2009b) although the overall effect of the HS on the photodegradation rates of organic compounds depends on the magnitude of these two opposite contributions.

Several papers have been published on the role of HS in the photochemical degradation of pollutants (Guerard et al., 2009a; Peuravuori and Pihlaja, 2009; Sturini et al., 2010; Yu et al., 2010). In addition to humic substances, the use of related organics such as photoactive macromolecules extracted from compost or solid urban wastes in advanced oxidation processes is gaining momentum (Bianco Prevot et al., 2010). In those systems, the concentration of pollutants might be several orders of magnitude above those found in natural waters (Richardson, 2008). Hence, much research is still needed on this issue. Since the EPs show very different chemical structures and properties and they are commonly found in complex mixtures in natural waters, their behavior might differ from that of single compounds. Furthermore, primary removal of the EPs does not guarantee decontamination because toxic photodegradation by-products can be formed (Farré et al., 2008). Thus, the identification of photoproducts and monitoring of the toxicity of the solution is also needed since, despite their low concentration, synergistic or antagonistic effects can be produced in complex mixtures of EPs and their photoproducts (Farré et al., 2008).

With this background, the aim of this paper is to study the photodegradation of a mixture of six emerging pollutants belonging to different families (Scheme 1): acetaminophen (analgesic), caffeine (stimulating agent), acetemiprid (insecticide), clofibric acid (metabolite of clofibrate, also employed as herbicide), carbamazepine (psychiatric drug) and amoxicillin (antibiotic). They were chosen because they are commonly found in the environment and at the effluents of wastewater treatment plants (Khetan and Collins, 2007). Although, some information on the photochemical degradation of these pollutants is available (Chiron et al., 2006; Doll and Frimmel, 2003; Lam et al., 2004; Matamoros et al., 2009; Peuravuori and Pihlaja, 2009), as far as we know no systematic study



Scheme 1 – Structures of the EPs used in this study.

has been performed on the photolysis of the mixture of the pollutants in the presence of HS. Thus, we here investigate the influence of the mixture of the six EPs on the photodegradation of each EP in the presence and in the absence of HS. In addition, the evolution of the dissolved organic carbon and toxicity of the mixture have been also investigated.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents

Acetaminophen, caffeine, amoxicillin, clofibric acid, carbamazepine, acetemiprid and humic acid sodium salt (AHA) were purchased from Sigma–Aldrich. Leonardite humic acid (LHA), Pahokee Peat humic acid (PPHA) and Suwannee River fulvic acid standard (SRFA) were purchased from the International Humic Substances Society. Furfuryl alcohol, 2-propanol and sorbic acid were analytical grade and used as received. Water employed in all the experiments was Milli-Q grade.

### 2.2. Instrumentation

The concentration profile of each EP was determined by HPLC-DAD using a Merck-Hitachi instrument equipped with a Lichrospher column (RP-C18). The injection volume was 30  $\mu\text{L}$ . The mobile phase consisted of a binary mixture of solvents A (acetonitrile) and B (0.1% formic acid aqueous solution). The linear gradient was operated from 10% A to 60% A in 25 min. Re-equilibration time was 7 min. A flow rate of 1  $\text{mL min}^{-1}$  was used. The wavelengths used for the quantification of the EPs were: 205 nm (acetaminophen, amoxicillin, caffeine and carbamazepine), 225 nm (clofibric acid) and 245 nm (acetemiprid). For the experiments irradiated with less than 1  $\text{mg L}^{-1}$  of each EP, the samples were previously concentrated by solid phase extraction (SPE): 200 mL of sample were eluted through a LiChrolut EN 200 mg (Merck) cartridge; then the EPs were recovered with 3 mL of methanol. Eventually, the reaction products were analyzed using a gas chromatograph GCMS-QP2010S (Shimadzu) equipped with a quadrupole mass

analyzer. A volume of 10  $\mu\text{l}$  of the concentrated solution was injected in the GC–MS; the injector was kept at 250 °C and the split ratio was 1:30. During the analysis, the temperature was increased from 60 °C to 250 °C with a 5 °C  $\text{min}^{-1}$  rate. A Meta X5 Teknokroma column was used. Helium was employed as carrier gas with a flow rate of 35  $\text{cm s}^{-1}$ .

UV–Vis absorption spectra were recorded on a Helios  $\gamma$  spectrophotometer (Thermo Scientific) using quartz cells of 1.0 cm optical path length. Dissolved organic carbon (DOC) was determined with a Shimadzu model TOC-V CSH apparatus.

The bioluminescence of the marine bacterium *V. fischeri* was used to assess the toxicity of the samples. This test has been widely used to assess the ecotoxicity of several emerging pollutants (Khetan and Collins, 2007). Since this bacterium emits light as a result of its normal metabolism ( $\lambda_{\text{Em,Max}}$  490 nm), the reduction of the emission intensity is a measure of the sample toxicity (i.e., the presence of substances that interfere with normal metabolic activity). The assays were carried out according to the standardized ISO 11348-3 norm, using lyophilized bacteria (*V. fischeri*, NRRL B-11177, Macherey-Nagel). The standard procedure was employed for reconstitution of the bacteria, using a salty solution. The luminescence was determined with a Luminometer Lumiflx-Bio-10 (Macherey-Nagel). Toxicity was determined after 15 min incubation. For colored solutions, toxicity was corrected by subtracting their absorbances at 490 nm according to the method described elsewhere (Ashworth et al., 2010).

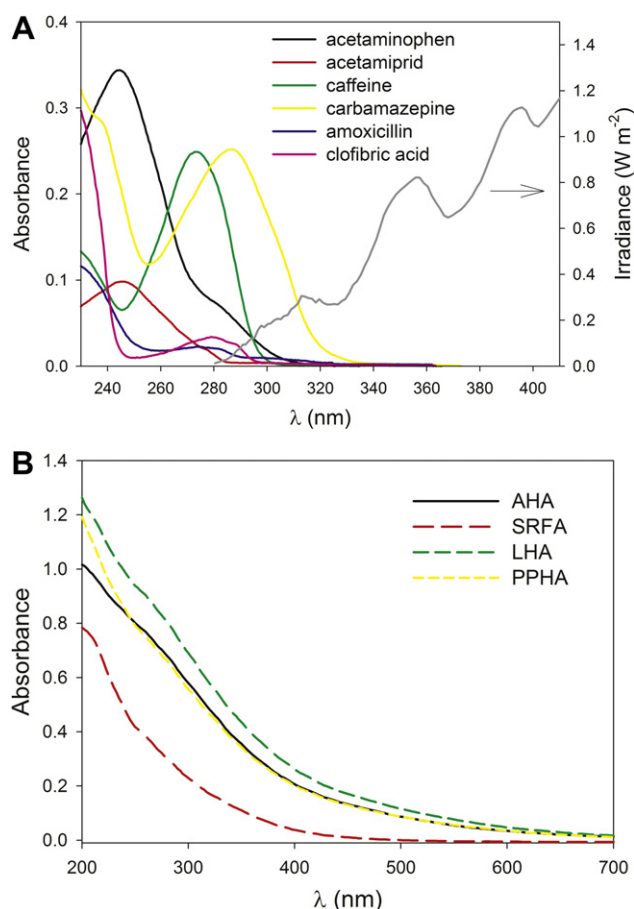
### 2.3. Experimental protocol

Degradation experiments were performed by irradiating each EP separately (single-compound experiments) or all six EPs in the same solution (mixture experiments). The initial concentration of each pollutant was in the range 0.55  $\text{mg L}^{-1}$ . Eventually, humic and fulvic acids (5–20  $\text{mg L}^{-1}$ ) were added. In the quenching experiments 2-propanol (20 mM), furfuryl alcohol (1 mM) or sorbic acid (0.2 mM) were added to the EPs solutions in the presence of humic substances. The pH was adjusted to 7.0 (by dropwise addition of either 0.1 M NaOH and/or 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in most experiments, although eventually reactions were run at pH 5.0 and 9.0 to check the pH effect on the photodegradation of the EPs. The photochemical experiments were done in a 250 mL cylindrical Pyrex vessel (55 mm i.d., containing 200 mL solution) at 30–35 °C and under continuous stirring. A solar simulator (Sun 2000, ABET Technologies) equipped with a 550 W Xenon Short Arc Lamp was used as irradiation source. The incident photon rate over the 280–550 nm range ( $P_0 = 3.32 \times 10^{-5}$   $\text{Eins L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) was determined using potassium ferrioxalate as actinometer (García Einschlag et al., 2002). Eventually, a water filter was employed to cut off radiation in the range 280–295 nm.

## 3. Results and discussion

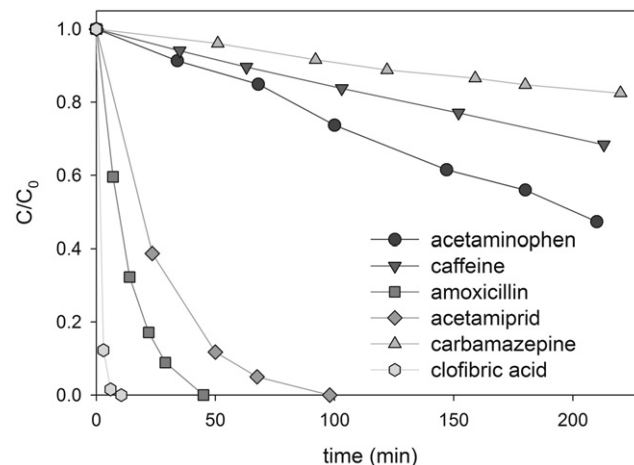
### 3.1. Quantum efficiencies of the EPs

Fig. 1A show the UV–vis absorption spectra determined for all the EPs (5  $\text{mg L}^{-1}$  aqueous solutions) and the emission spectrum of the xenon lamp. An overlap between the lamp



**Fig. 1 – (A) UV–vis absorption spectra of the EPs (5  $\text{mg L}^{-1}$ ) in water at pH 7 (pathlength = 1 cm) overlapped with the irradiance of the Xenon lamp. (B) UV–vis absorption spectra of the different HS (20  $\text{mg L}^{-1}$ ) in water at pH 7.0.**

emission spectrum (wavelengths above 280 nm) and the absorption of the EPs can be observed in all cases. When the pollutants were irradiated a decrease in their concentrations was observed (Fig. 2). The concentration profiles of each EP



**Fig. 2 – Direct photolysis of the EPs in single-compound experiments at pH = 7.0 ± 0.1.  $[\text{EP}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ .**

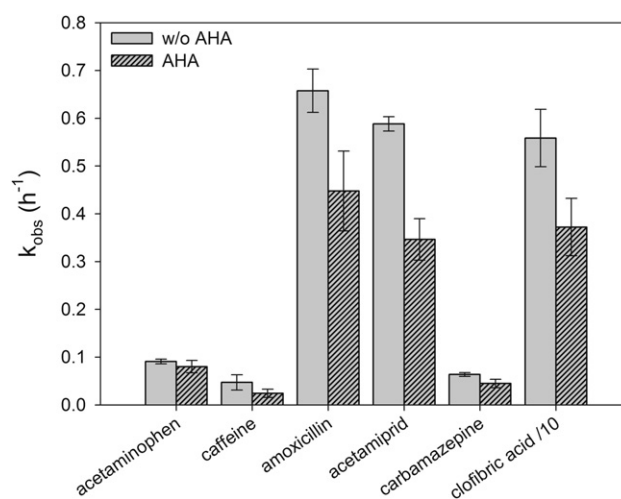
were adjusted with good accuracy to pseudo-first order rate laws (Fig. S1, Supplementary data). By contrast, dark control experiments performed to rule out the possible hydrolysis of the EPs showed that their concentrations did not change significantly after 8 h. Thus, within the timescale used in this work, the consumption of EPs can only be attributed to photolysis (even for amoxicillin, which has been described to undergo hydrolysis with a rate constant of  $4.45 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (Xu et al., 2011)). Table 1 contains a summary of the corresponding pseudo-first order rate constants ( $k_{ds}$ ) and quantum efficiencies ( $\Phi(\Delta\lambda)$ ) (Braslavsky et al., 2011) obtained for each EP in the single-compound experiments. The  $\Phi(\Delta\lambda)$  values were determined in the 280–550 nm range using Eq. (1) (García Einschlag et al., 2002), where  $r_0$  is the initial rate of the EP consumption (calculated as  $k_{ds} \times [\text{EP}]_0$ ),  $p_\lambda$  is the fraction of photons emitted by the lamp in a small finite wavelength interval,  $a_\lambda$  is the solution absorption coefficient ( $\text{cm}^{-1}$ ) and  $z$  is the optical path length (cm).

$$\Phi(\Delta\lambda) = \frac{r_0}{P_0 \sum_{\lambda} p_{\lambda} (1 - 10^{-a_{\lambda} z})} \quad (1)$$

Significant differences among the quantum efficiencies of the EPs were obtained. Interestingly, higher absorbance does not necessarily mean higher reactivity, as observed for carbamazepine which showed the highest absorption bands (Fig. 1A) and the lowest  $\Phi(\Delta\lambda)$  value. When comparing the obtained  $\Phi(\Delta\lambda)$  with other reported in literature, the values carbamazepine and clofibric acid are similar to those measured by Pereira et al. (2007) using a monochromatic (254 nm) light source. On the other hand, higher  $\Phi(\Delta\lambda)$  than those previously reported for these compounds were determined for amoxicillin and acetamiprid (Andreozzi et al., 2004; Dell’Arciprete et al., 2009), although differences can be explained by the dissimilar experimental conditions that have been employed. As far as we know, the quantum yields of acetaminophen and caffeine have not been published.

### 3.2. Photodegradation of EPs mixture

Another series of experiments were performed to further investigate the role of the other EPs and HS on the degradation of the target compound. The pseudo-first order rate constant for each EPs ( $k_{obs}$ ) were calculated for the photolysis of the EPs mixture ( $5 \text{ mg L}^{-1}$  of each EPs) in the absence and in the presence of AHA ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ). Fig. 3 shows that, except for



**Fig. 3 – Pseudo-first order rate constants obtained from the photolysis of the mixture ( $5 \text{ mg L}^{-1}$  of each EP) in the absence and in the presence of AHA ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ). For clofibric acid, the  $k_{obs}$  values reported are divided by ten.  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.1$ . Error bars represent standard deviations.**

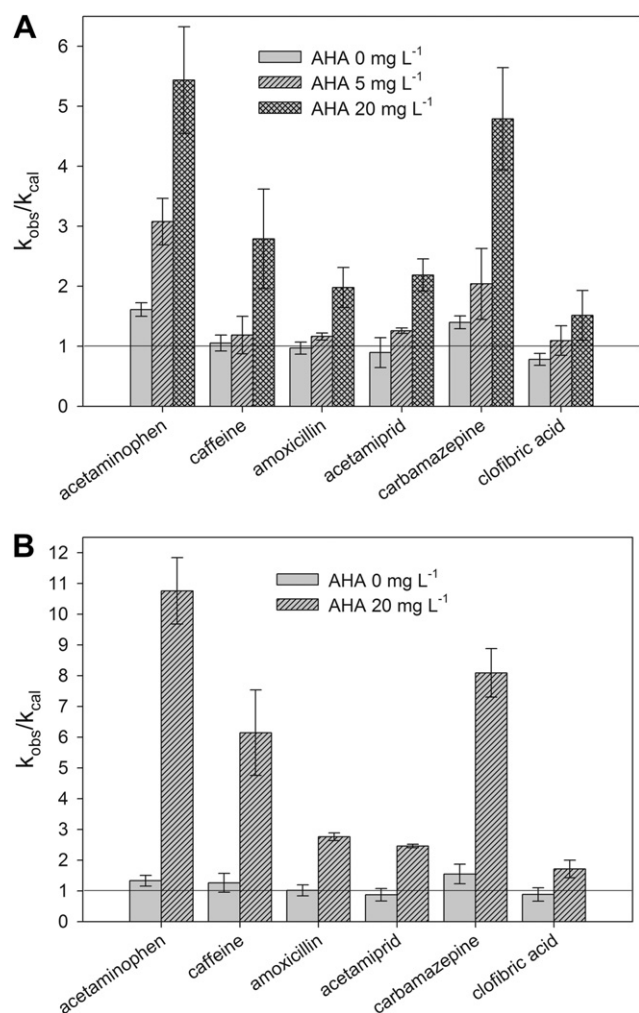
carbamazepine, lower reaction rates were observed in the absence of AHA, when compared to the single-compound experiments (Table 1). In turn, the addition of AHA caused a more pronounced decrease in the  $k_{obs}$  for all the EPs. These results can be ascribed to the light screening effect due to the presence of other EPs or HS and indicates a significant contribution of direct photolysis to the degradation pathway for the EPs studied. To estimate direct photolysis in mixture experiments with and without HS, the screening factor ( $\hat{S}_{\Delta\lambda}$ ) was calculated according to a procedure described in detail in the supplementary data; this parameter depends on both EPs and HS concentrations. Thus, the direct photolysis rate constants in mixture experiments ( $k_{cal}$ ) were predicted from the equation,  $k_{cal} = \hat{S}_{\Delta\lambda} \times k_{ds}$ , where  $k_{ds}$  is the direct photolysis rate constant measured in the single-compound experiment.

Fig. 4A shows the  $k_{obs}/k_{cal}$  for each EP in the mixture experiments. In the absence of AHA, appreciable contributions of indirect photo-processes to the total degradation rates were observed for acetaminophen (38%) and carbamazepine (27%), as  $k_{obs}$  was significantly higher than  $k_{cal}$ , whereas for caffeine, amoxicillin, and acetamiprid the role of these processes was irrelevant ( $k_{obs}/k_{cal} \sim 1$ ). In contrast, for clofibric acid, the  $k_{obs}$  was about 25% lower than the calculated photochemical degradation rate ( $k_{cal}$ ). This shows that for clofibric acid the competitive inhibition is not only due to light screening, as this effect has been corrected by the  $\hat{S}_{\Delta\lambda}$  in the  $k_{cal}$ , but it should also be related to the presence of second order processes. This behavior has been previously observed by Doll and Frimmel (2003) who reported that the degradation of clofibric acid was inhibited by the presence of the highly-absorbing carbamazepine. To clarify this point, mixture experiments with lower EPs content ( $0.5 \text{ mg L}^{-1}$ ) and without HS were performed (Fig. 4B). It can be observed that, for clofibric acid, the  $k_{obs}$  value is similar to  $k_{cal}$  in contrast with the results observed at high EPs concentrations. These results

**Table 1 – Pseudo-first order rate constants ( $k_{ds}$ ) and quantum efficiencies ( $\Phi(\Delta\lambda)$ ).**

EPs	$k_{ds}$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$\Phi$ (280–550 nm)
Acetaminophen	$0.21 \pm 0.01$	$(6.8 \pm 0.3) \times 10^{-3}$
Caffeine	$4.10 \pm 0.01$	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
Amoxicillin	$4.92 \pm 0.10$	$(4.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$
Acetamiprid	$2.58 \pm 0.07$	$(3.9 \pm 0.1) \times 10^{-2}$
Carbamazepine	$0.06 \pm 0.01$	$(3.1 \pm 0.5) \times 10^{-4}$
Clofibric acid	$28.8 \pm 0.30$	$(7.9 \pm 0.1) \times 10^{-1}$

Single-compound experiments performed at  $5 \text{ mg L}^{-1}$  and  $\text{pH} 7.0 \pm 0.1$ . The error bars represent standard deviations.



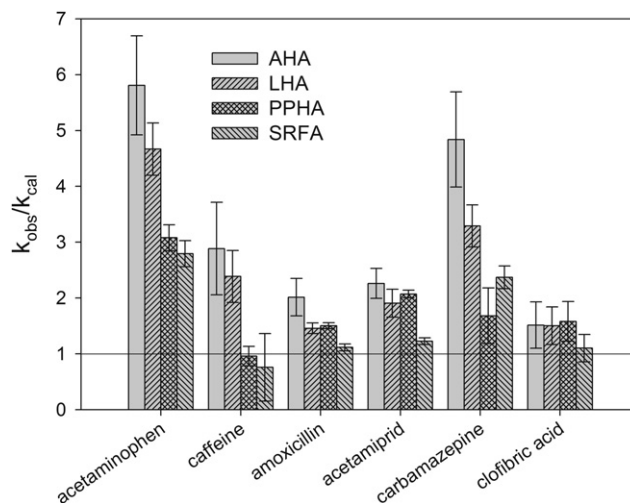
**Fig. 4** – Ratio of rate constants  $k_{obs}/k_{cal}$  obtained from photolysis of the mixture of EPs at pH = 7.0 ± 0.1. (A) [EP]<sub>0</sub> = 5.0 mg L<sup>-1</sup>; (B) [EP]<sub>0</sub> = 0.5 mg L<sup>-1</sup>. Error bars represent standard deviations.

might imply that the excited states and/or ROS involved in the self photodegradation of clofibrac acid are scavenged by the other EPs. This effect is expected to be more relevant at higher concentrations, as observed.

On the other hand, irradiation of the EPs mixture with AHA results in  $k_{obs}/k_{cal}$  values greater than 1 (see Fig. 4A and B), which is indicative of the occurrence of indirect photoprocesses, of higher relevance at larger concentrations of AHA (Fig. 4A). In particular, the highest contributions (ca. 80%) of indirect photoprocesses were observed for acetaminophen and carbamazepine in experiments with 20 mg L<sup>-1</sup> of AHA. Regarding to the effect of EPs concentration, a significant increase in  $k_{obs}$ , associated to an enhancement of indirect photoprocesses was observed in experiments carried out with lower concentrations of pollutants (0.5 mg L<sup>-1</sup>) in the presence of AHA (Fig. 4B). Thus, our observations suggest that at environmentally relevant levels, (typically μg L<sup>-1</sup> or ng L<sup>-1</sup>) the EPs, particularly acetaminophen and carbamazepine, will likely be even more rapidly removed by photolytic pathways in the presence of HA.

In order to evaluate the influence of the nature of the HS on the indirect photoprocesses, photolysis of the mixture of EPs (5.0 mg L<sup>-1</sup>) was studied in the presence of 20 mg L<sup>-1</sup> of humic and fulvic acids isolates from different origins (LHA, PPHA and SRFA). The absorbance spectra of all the HS used in this study are shown Fig. 1B. The  $k_{obs}/k_{cal}$  ratios obtained for the six EPs in the presence of the different HS are shown in Fig. 5. Under the conditions employed in the present study, evidence for the existence of photosensitization processes is observed in most cases. The three humic acids showed a similar behavior for acetaminiprid, amoxicillin and clofibrac acid, whereas the degradation rates of acetaminophen, caffeine and carbamazepine measured in the presence of AHA and LHA were higher than with the other HS. Although AHA has been reported not to be a good model of DOM (Malcolm and MacCarthy, 1986), results with AHA followed the same general trend as for the other HS tested (Fig. 5).

To assess the role of the different reactive species formed by HS under xenon lamp irradiation, experiments were performed adding to solutions of the EPs in the presence of AHA: i) 2-propanol, an HO• scavenger (Vione et al., 2001), ii) furfuryl alcohol, a O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) trapping agent (Haag et al., 1984) or iii) sorbic acid, a <sup>3</sup>HS\* quencher (Xu et al., 2011). Addition of these scavengers does not modify the light absorption of the samples in the irradiation wavelength range. Lower  $k_{obs}$  were measured in the presence of all three scavengers (Table 2); however this effect was clearly more pronounced with sorbic acid; however, this species can behave as a quencher of either <sup>3</sup>HS\* or the triplet-excited states of the EPs. To clarify this point, the photolysis of the mixture with sorbic acid but without AHA was analyzed. Although some inhibition in the removal of the EPs was observed (data not shown), this effect was significantly lower than in the presence of AHA. This suggests that the main effect of sorbic acid involves the reaction with <sup>3</sup>HS\*. Hence, <sup>3</sup>HS\* seems to be the key species in the contribution of AHA to the photodegradation of the pollutants under the studied experimental conditions and,



**Fig. 5** – Ratio of rate constants  $k_{obs}/k_{cal}$  obtained from photolysis of the mixture of EPs (5 mg L<sup>-1</sup>) in the presence of 20 mg L<sup>-1</sup> of different HS. The pH was adjusted to 7.0 ± 0.1. Error bars represent standard deviations.

**Table 2 – Pseudo-first order rate constants obtained for the photolysis of the mixture of EPs (5 mg L<sup>-1</sup> of each EP) in the presence of AHA (20 mg L<sup>-1</sup>) and different additives.**

EP	W/o additives $k_{obs}$ (h <sup>-1</sup> )	2-propanol <sup>a</sup> $k_{obs}$ (h <sup>-1</sup> )	Furfuryl alcohol <sup>b</sup> $k_{obs}$ (h <sup>-1</sup> )	Sorbic acid <sup>c</sup> $k_{obs}$ (h <sup>-1</sup> )
Acetaminophen	0.09 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Caffeine	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01
Amoxicillin	0.51 ± 0.08	0.37 ± 0.01	0.40 ± 0.03	0.09 ± 0.01
Acetamidrid	0.38 ± 0.04	0.34 ± 0.01	0.25 ± 0.01	– (*)
Carbamazepine	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.01	<0.01
Clofibric acid	3.72 ± 0.12	3.50 ± 0.16	2.77 ± 0.09	0.57 ± 0.05

The pH of the medium was adjusted to 7.0 ± 0.1 in all cases. (\*) Acetamidrid could not be quantified when sorbic acid was added because of the overlapping between their chromatographic peaks. Error bars represent standard deviations.

a 2-propanol (20 mM).

b Furfuryl alcohol (1 mM).

c Sorbic acid (0.5 mM).

although the contributions of other reactions routes cannot be ruled out, they are of lesser importance. This is in agreement with results reported for single pollutants in the literature (Canonica, 2007; Chen et al., 2009; Guerard et al., 2009a; Werner et al., 2005; Xu et al., 2011).

The effect of the pH on the EPs degradation in the mixture was monitored using 5 mg L<sup>-1</sup> of each pollutant and 20 mg L<sup>-1</sup> of AHA at pH = 5, 7, and 9. The values of  $k_{obs}$  were almost independent of pH (Fig. S2, Supplementary data), except for acetaminophen and amoxicillin. These compounds contain phenolic groups in their structures with pKa 9.51 and 9.38, respectively (Lorphensri et al., 2006; Shoukry, 1992). The faster degradation observed at pH = 9 for these compounds is compatible with the presence of significant amounts of phenoxide ions, which are much more easily oxidized than the corresponding phenols (Mártire and Gonzalez, 2000; Steenken and Neta, 1982).

The solar simulator used in this study incompletely screened wavelengths <295 nm (cut off wavelength of the solar irradiance at sea level), and thus we might overestimate the importance of direct photolysis compared to natural scenarios, mainly for those compounds that absorb weakly above 280 nm (Fig. 1). In order to use irradiation conditions closer to the solar radiation and check the effect of the lamp emission below 295 nm on the photodegradation of the EPs, additional mixture and single compound experiments were carried out by placing a glass filter (cut-off at 295 nm) between the lamp and the photoreactor. The results show a significant decrease, of one or even two orders of magnitude, in the pseudo first-order rate constant measured (Table 3). The

presence of AHA resulted in an enhancement of  $k_{obs}$  for acetaminophen, carbamazepine, and amoxicillin, which indicates that the light screening effect due to AHA is lower when the filter is used. On the other hand, higher  $k_{obs}/k_{cal}$  ratios were obtained for each EP in the presence of AHA when the filter is used (Table 3 and Fig. 4A). This result implies an enhancement of the contribution of the indirect photo-processes compared to those obtained without the filter. The absorbance of HS and their quantum yields of ROS generation significantly increase below 295 nm (Cooper et al., 1988, 1994; Shao et al., 1994), and thus a lower contribution of the indirect photodegradation is expected in the presence of the filter. Therefore, the higher ratios of  $k_{obs}/k_{cal}$  obtained under these conditions seem to be ruled by the diminution of the direct photolysis. It is noteworthy that the ratio  $k_{obs}/k_{cal}$  calculated from experiments with the 295 nm cut-off filter follows the order: acetaminophen > amoxicillin > carbamazepine > caffeine > acetamidrid > clofibric acid. This trend is similar to that obtained without the filter, except for amoxicillin, which shows the highest decrease of the direct photolysis in the presence of the filter (see Table 1 and 3).

### 3.3. Toxicity evolution

The toxicity of the mixture of EPs at two different initial concentrations (5 mg L<sup>-1</sup> and 20 mg L<sup>-1</sup>) was analyzed according to the inhibition of the luminescence of *V. fischeri* bacteria. The results showed that the toxicity of the 5 mg L<sup>-1</sup> mixture was negligible, whereas for the 20 mg L<sup>-1</sup> mixture, a 45% inhibition of luminescence was measured.

**Table 3 – Pseudo-first order rate constants obtained in single-compound ( $k_{ds}$ ) and mixture ( $k_{obs}$ ) experiments performed with a cut off filter ( $\lambda > 295$  nm).**

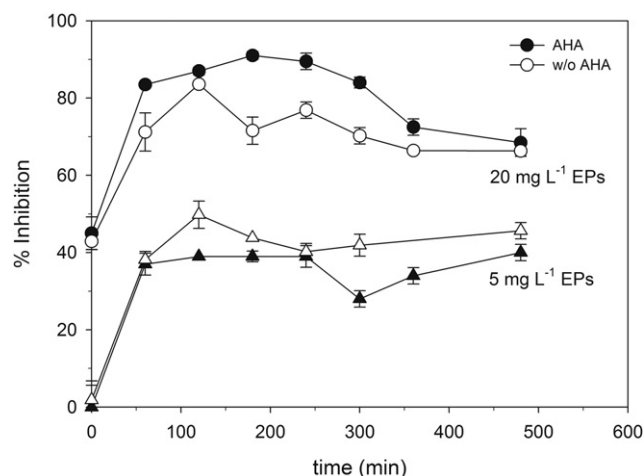
EP	$k_{ds}$ (h <sup>-1</sup> )	$k_{obs}$ (h <sup>-1</sup> )	$k_{obs}^a$ (h <sup>-1</sup> )	$k_{obs}^a/k_{cal}$
Acetaminophen	0.024 ± 0.002	0.014 ± 0.002	0.064 ± 0.005	30.1 ± 3.4
Caffeine	0.018 ± 0.006	0.013 ± 0.003	0.008 ± 0.002	5.4 ± 2.2
Amoxicillin	0.032 ± 0.003	0.030 ± 0.003	0.037 ± 0.003	16.7 ± 2.0
Acetamidrid	0.017 ± 0.002	0.007 ± 0.001	0.006 ± 0.001	3.8 ± 0.8
Carbamazepine	0.015 ± 0.001	0.014 ± 0.002	0.015 ± 0.002	6.2 ± 0.9
Clofibric acid	0.965 ± 0.008	0.203 ± 0.003	0.110 ± 0.003	1.6 ± 0.1

[EP]<sub>0</sub> = 5 mg L<sup>-1</sup>; pH = 7.0 ± 0.1.

a AHA (20 mg L<sup>-1</sup>). Error bars represent standard deviations.

Interestingly, the latter value was well above the addition of the individual contribution of each EP ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) to the % inhibition (4% for acetamiprid and less than 1% for the other components). This can be attributed to a synergistic effect on the toxicity, which is of environmental relevance, as it shows an amplified risk of mixtures of EPs when compared to their individual effect. On the other hand, toxicity of the EPs mixture was not appreciably altered by the addition of AHA ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), since the inhibition was below 2% for the mixture of EPs at  $5 \text{ mg L}^{-1}$  and 43% for mixture of EPs of  $20 \text{ mg L}^{-1}$  when AHA were present.

Toxicity assays were carried out with the mixture of EPs at different irradiation times. Fig. 6 shows the toxicity evolution during the photodegradation of the mixture at two different initial concentrations of each EP ( $5$  and  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), with and without  $20 \text{ mg L}^{-1}$  AHA. Similar trends were observed with and without AHA. In all cases, a sharp increase in the toxicity was observed at the initial steps of the process, followed by a slow decrease after longer periods of irradiation. As DOC analysis showed that less than 5% mineralization was achieved after 8 h of irradiation in all the experiments, the formation and accumulation of by-products during the photolysis could eventually contribute to the toxicity increase. The analysis of the time profiles of each EPs shows that in coincidence with the increase of toxicity (within the first 120 min of irradiation) clofibric acid is mainly consumed and, in lesser extent, acetamiprid and amoxicillin (Fig. S3, Supplementary data). Hence, changes in the chemical composition of the solution and concomitant variation of toxicity should be mainly attributed to these compounds. To clarify this, toxicity analyses were performed at different irradiation times on solutions of  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of clofibric acid, acetamiprid and amoxicillin in single-compound experiments, and it was shown that only for clofibric acid an increase of toxicity similar to that observed for the mixture is observed (Fig. S4, Supplementary data). GC–MS analyses were



**Fig. 6 – Toxicity evolution during the photolysis of the EPs mixture ( $5 \text{ mg L}^{-1}$  and  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of each EP) in the presence and in the absence of AHA ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ). The error bars represent the standard deviation of the data obtained by duplicate.**

performed during the photolysis of clofibric acid and phenol was detected as the major degradation product ( $EC_{50} = 15 \text{ mg L}^{-1}$  (Calza et al., 2008)) together with lower amounts of 4-chlorophenol ( $EC_{50} = 1.2 \text{ mg L}^{-1}$  (Rosal et al., 2009)), hydroquinone ( $EC_{50} = 0.041 \text{ mg L}^{-1}$  (Rosal et al., 2009)) and 2-(4-hydroxyphenoxy)-isobutyric acid. Formation of these by-products has been previously reported in the oxidation of clofibric by other authors (Doll and Frimmel, 2003, 2004; Rosal et al., 2009) and according to the *V. fischeri* assay, they are clearly more toxic than clofibric acid, since we obtained a  $EC_{50}$  value of ca.  $280 \text{ mg L}^{-1}$  for clofibric acid. According to these results, the enhancement of the toxicity of the mixture of EPs might be attributed to the by-products formed during the degradation of clofibric acid. However, the high complexity of the sample, derived from the detection of other toxic compounds (e.g. acridine, attributable to carbamazepine degradation), and mainly, the synergistic effects among different chemicals, as shown above, does not allow us to attribute univocally this variation to a single compound.

#### 4. Conclusions

Experiments carried out with a mixture of six emerging pollutants show that photolysis could be a significant mechanism for their photochemical fate. However, light screening and photosensitization processes have a remarkable influence in the EPs photodegradation. Indirect photoprocesses, attributable to interaction between EPs, can either enhance the photodegradation rate by photosensitization (e.g. acetaminophen and carbamazepine) or decrease it by quenching processes (e.g. clofibric acid). In the presence of HS, the EPs (mostly acetaminophen and carbamazepine) can undergo significant indirect photolysis. Scavenging experiments show that the main indirect photodegradation pathways occur by oxidation mediated by triplet excited-states of HS. Comparative irradiation experiments performed with and without a 295 nm cut-off filter show that in the presence of the filter: i) the light screening effect by AHA is diminished and ii) the contribution of indirect photoprocesses to the total photodegradation rate is enhanced.

On the other hand, EPs removal might not represent diminishing the environmental risk associated with the presence of these chemicals in natural waters, most probably due to the formation of by-products more toxic than the parent EP. In addition, our research has revealed that estimating ecological risk using studies that examine only single EP may lead to underestimations of the toxicity of EPs. According to our results the release into the environment of mixtures of EPs would raise important issues concerning its possible impact.

#### Acknowledgments

This research was supported by ANPCyT, Argentina (PICT 2007 No. 00308), and CICPBA, Argentina and by Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (CTQ 2009-13459-C05-03) and European Union (PIRSES-GA-2010-269128, EnvironBOS). L.C. and

M.C.G. are research members of CONICET, Argentina. D.O.M. is a research member of CICPBA. L.C. wants to acknowledge Universidad Politécnic de Valencia for supporting his visit to Spain (PAID-02-10).

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.022>.

## REFERENCES

- Andreozzi, R., Caprio, V., Ciniglia, C., De Champdoré, M., Lo Giudice, R., Marotta, R., Zuccato, E., 2004. Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. *Environmental Science and Technology* 38 (24), 6832–6838.
- Ashworth, J., Nijenhuis, E., Glowacka, B., Tran, L., Schenk-Watt, L., 2010. Turbidity and Color Correction in the Microtox Bioassay. *The Open Environmental Pollution & Toxicology Journal* 2, 1–7.
- Bianco Prevot, A., Fabbri, D., Pramauro, E., Baiocchi, C., Medana, C., Montoneri, E., Boffa, V., 2010. Sensitizing effect of bio-based chemicals from urban wastes on the photodegradation of azo-dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 209 (2–3), 224–231.
- Braslavsky, S.E., Braun, A.M., Cassano, A.E., Emeline, A.V., Litter, M.I., Palmisano, L., Parmon, V.N., Serpone, N., 2011. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* 83 (4), 931–1014.
- Calza, P., Massolino, C., Pelizzetti, E., Minero, C., 2008. Solar driven production of toxic halogenated and nitroaromatic compounds in natural seawater. *Science of the Total Environment* 398 (1–3), 196–202.
- Canonica, S., 2007. Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states. *Chimia* 61 (10), 641–644.
- Chen, Y., Hu, C., Hu, X., Qu, J., 2009. Indirect photodegradation of Amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight. *Environmental Science & Technology* 43 (8), 2760–2765.
- Chiron, S., Minero, C., Vione, D., 2006. Photodegradation processes of the Antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters. *Environmental Science & Technology* 40 (19), 5977–5983.
- Cooper, W.J., Zika, R.G., Petasne, R.G., Plane, J.M.C., 1988. Photochemical formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in natural waters exposed to sunlight. *Environmental Science and Technology* 22, 1156–1160.
- Cooper, W.J., Shao, C., Lean, D.R.S., Gordon, A.S., Scully Jr., F.E., 1994. Factors affecting the distribution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in surface waters. In: Baker, L.A. (Ed.), 1994. *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs, Advances in Chemistry Series*, vol. 237. American Chemical Society, Washington, D.C, pp. 391–422.
- Dell'Arciprete, M.L., Santos-Juanes, L., Sanz, A.A., Vicente, R., Amat, A.M., Furlong, J.P., Martíre, D.O., Gonzalez, M.C., 2009. Reactivity of hydroxyl radicals with neonicotinoid insecticides: mechanism and changes in toxicity. *Photochemical and Photobiological Sciences* 8 (7), 1016–1023.
- Doll, T.E., Frimmel, F.H., 2003. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere* 52 (10), 1757–1769.
- Doll, T.E., Frimmel, F.H., 2004. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibrac acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO<sub>2</sub> materials – determination of intermediates and reaction pathways. *Water Research* 38 (4), 955–964.
- Farré, M.I., Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D., 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry* 27 (11), 991–1007.
- García Einschlag, F.S., Carlos, L., Capparelli, A.L., Braun, A.M., Oliveros, E., 2002. Degradation of nitroaromatic compounds by the UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process using polychromatic radiation sources. *Photochemical and Photobiological Sciences* 1 (7), 520–525.
- Goldstone, J.V., Voelker, B.M., 2000. Chemistry of superoxide radical in seawater: CDOM associated sink of superoxide in coastal waters. *Environmental Science and Technology* 34 (6), 1043–1048.
- Guerard, J.J., Chin, Y.P., Mash, H., Hadad, C.M., 2009a. Photochemical fate of sulfadimethoxine in aquaculture waters. *Environmental Science and Technology* 43 (22), 8587–8592.
- Guerard, J.J., Miller, P.L., Trouts, T.D., Chin, Y.P., 2009b. The role of fulvic acid composition in the photosensitized degradation of aquatic contaminants. *Aquatic Sciences* 71 (2), 160–169.
- Haag, W.R., Hoigne, J., Gassman, E., Braun, A.M., 1984. Singlet oxygen in surface waters - Part I: furfuryl alcohol as a trapping agent. *Chemosphere* 13 (5–6), 631–640.
- Khetan, S.K., Collins, T.J., 2007. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chemical Reviews* 107 (6), 2319–2364.
- Lam, M.W., Young, C.J., Brain, R.A., Johnson, D.J., Hanson, M.A., Wilson, C.J., Richards, S.M., Solomon, K.R., Mabury, S.A., 2004. Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23 (6), 1431–1440.
- Lorphensri, O., Intravijit, J., Sabatini, D.A., Kibbey, T.C.G., Osathaphan, K., Saiwan, C., 2006. Sorption of acetaminophen, 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium. *Water Research* 40 (7), 1481–1491.
- Malcolm, R.L., MacCarthy, P., 1986. Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research. *Environmental Science & Technology* 20 (9), 904–911.
- Mártire, D.O., Gonzalez, M.C., 2000. Electron transfer reactions of singlet molecular oxygen with phenols. *Journal of Physical Organic Chemistry* 13 (4), 208–212.
- Matamoros, V., Duhec, A., Albaigés, J., Bayona, J.M., 2009. Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in fresh and seawater. *Water, Air, and Soil Pollution* 196 (1–4), 161–168.
- Murray, K.E., Thomas, S.M., Bodour, A.A., 2010. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution* 158 (12), 3462–3471.
- Pal, A., Gin, K.Y.H., Lin, A.Y.C., Reinhard, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of the Total Environment* 408 (24), 6062–6069.
- Paul, A., Hackbarth, S., Vogt, R.D., Röder, B., Burnison, B.K., Steinberg, C.E.W., 2004. Photogeneration of singlet oxygen by humic substances: comparison of humic substances of aquatic and terrestrial origin. *Photochemical and Photobiological Sciences* 3 (3), 273–280.
- Pereira, V.J., Weinberg, H.S., Linden, K.G., Singer, P.C., 2007. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environmental Science and Technology* 41 (5), 1682–1688.

- Petrovic, M., Barceló, D., 2006. Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385 (3), 422–424.
- Peuravuori, J., Pihlaja, K., 2009. Phototransformations of selected pharmaceuticals under low-energy UVA-vis and powerful UVB-UVA irradiations in aqueous solutions-the role of natural dissolved organic chromophoric material. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394 (6), 1621–1636.
- Razavi, B., Ben Abdelmelek, S., Song, W., O'Shea, K.E., Cooper, W.J., 2011. Photochemical fate of atorvastatin (lipitor) in simulated natural waters. *Water Research* 45 (2), 625–631.
- Richardson, S.D., 2008. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry* 80 (12), 4373–4402.
- Rosal, R., Gonzalo, M.S., Boltes, K., Letón, P., Vaquero, J.J., García-Calvo, E., 2009. Identification of intermediates and assessment of ecotoxicity in the oxidation products generated during the ozonation of clofibrac acid. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2–3), 1061–1068.
- Shao, C., Cooper, W.C., Lean, D.R.S., 1994. Singlet oxygen formation in lake waters from mid-latitudes. In: Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G. (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Publishers, Boca Raton, London, pp. 215–221.
- Shoukry, M.M., 1992. Potentiometric studies of binary and ternary complexes of amoxicillin. *Talanta* 39 (12), 1625–1628.
- Steenken, S., Neta, P., 1982. One-electron redox potentials of phenols. Hydroxy- and aminophenols and related compounds of biological interest. *Journal of Physical Chemistry* 86 (18), 3661–3667.
- Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Profumo, A., Pretali, L., Fasani, E., Albini, A., 2010. Photochemical degradation of marbofloxacin and enrofloxacin in natural waters. *Environmental Science and Technology* 44 (12), 4564–4569.
- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R., 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibrac acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science and Technology* 37 (6), 1061–1068.
- Vaughan, P.P., Blough, N.V., 1998. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. *Environmental Science and Technology* 32 (19), 2947–2953.
- Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., 2001. Phenol photolysis upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution I: effects of oxygen and 2-propanol. *Chemosphere* 45 (6–7), 893–902.
- Werner, J.J., McNeill, K., Arnold, W.A., 2005. Environmental photodegradation of mefenamic acid. *Chemosphere* 58 (10), 1339–1346.
- Xu, H., Cooper, W.J., Jung, J., Song, W., 2011. Photosensitized degradation of amoxicillin in natural organic matter isolate solutions. *Water Research* 45 (2), 632–638.
- Yu, C., Zhang, Y., Quan, X., Chen, S., Han, J., Ou, X., Zhao, J., 2010. Photochemical effect of humic acid components separated using molecular imprinting method applying porphyrin-like substances as templates in aqueous solution. *Environmental Science and Technology* 44 (15), 5812–5817.