
Eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante procesos fotocatalíticos de oxidación avanzada

Oscar González, María Navarro, Bernardí Bayarri, Jaime Giménez y Santiago Esplugas
Departament d'Enginyeria Química. Universitat de Barcelona. Martí i Franques, 1. 08028 Barcelona (SPAIN)

Pollutants Removal in Wastewaters by Advanced Photooxidation Processes

Eliminació de contaminants en aigües residuals mitjançant processos fotocatalítics d'oxidació avançada

Recibido: 26 de enero de 2007; aceptado: 15 de febrero de 2007

Dedico este manuscrito al amigo y compañero profesor Juan Julio Bonet que fue uno de los pioneros en las investigaciones de la fotoquímica en España.

RESUMEN

Se ha llevado a cabo un estudio de comparación de diferentes tratamientos fotoquímicos a escala de laboratorio para la eliminación de 2,4-diclorofenol (DCP) y sulfametoxazol (SMX) en solución acuosa. Los tratamientos usados han sido fotólisis UV, UV + H₂O₂, UV + Fe³⁺, UV + Fe³⁺ + H₂O₂ (FotoFenton) y fotocatalísis con TiO₂, y se han comparado en función de la dosis de radiación suministrada. De los resultados se desprende que el tratamiento fotoFenton es el más eficaz, logrando la eliminación completa de disoluciones acuosas de 100 mg · L⁻¹ con dosis de 6 mEinstein · L⁻¹ y una eliminación del 15-17% del TOC inicial. El tratamiento fotocatalítico con TiO₂, que presenta la ventaja de no utilizar oxidantes químicos necesitó dosis de radiación del orden de 300 mEinstein · L⁻¹ para la eliminación completa de los contaminantes obteniendo reducciones del 30% de TOC.

Palabras clave: Fotocatálisis. Radiación UV. Peroxido de hidrógeno. FotoFenton. Tratamiento de contaminantes. Aguas residuales.

ABSTRACT

A comparison of different photochemical treatments has been carried out at laboratory scale for the elimination of 2,4-dichlorophenol (DCP) and sulfamethoxazol (SMX) in aqueous solution. The used treatments were photolysis UV, UV + H₂O₂, UV + Fe³⁺, UV + Fe³⁺ + H₂O₂ (PhotoFenton) and photocatalysis with TiO₂ and they were compared according the radiation dose. The results showed that the PhotoFenton treatment was the most effective, obtaining the complete elimination of 100 mg · L⁻¹ aqueous

solutions with a dose of 6 mEinstein · L⁻¹ and removing the 15-17% of the initial TOC. The TiO₂ photocatalytic treatment that has the advantage of avoiding the use of chemical oxidants, needed radiation dose of 300 mEinstein · L⁻¹ to remove completely the pollutants and giving a 30% removal of TOC.

Key words: Photocatalysis. UV radiation. Hydrogen peroxide. Photo-Fenton. Pollutant treatments. Waste water.

RESUM

S'ha portat a terme un estudi comparatiu de diferents tractaments fotoquímics a escala de laboratori per a l'eliminació de 2,4-diclorofenol (DCP) i sulfametoxazol (SMX) en solució aquosa. Els tractaments usats han estat fotòlisis UV, UV + H₂O₂, UV + Fe³⁺, UV + Fe³⁺ + H₂O₂ (FotoFenton) i fotocatalísi amb TiO₂ i s'han comparat en funció de la dosi de radiació subministrada. Dels resultats es desprèn que el tractament fotoFenton és el més eficaç, assolint l'eliminació completa de dissolucions aquoses de 100 mg · L⁻¹ amb dosi de 6 mEinstein · L⁻¹ i una eliminació del 15-17% del TOC inicial. El tractament fotocatalític amb TiO₂, que presenta l'avantatge de no utilitzar oxidants químics, va necessitar dosis de radiació de l'ordre de 300 mEinstein · L⁻¹ per a l'eliminació completa de contaminants que es va assolir amb reduccions del TOC del 30%.

Paraules clau: Foto catalísi. Radiació UV. Peròxid d'hidrogen. FotoFenton. Tractament de contaminants. Aigües residuals.

* E-mail: santi.esplugas@ub.edu

INTRODUCCIÓN

Los procesos de descontaminación de aguas residuales están cada vez más extendidos, ante las exigencias, tanto ecológicas como económicas de la sociedad de tener agua suficiente, a precios asequibles y sin dañar al medio ambiente. Una gran cantidad de aguas urbanas son ya tratadas de modo eficiente a través de métodos físico-químicos y biológicos; por el contrario, los efluentes industriales o agrícolas son los que presentan una mayor problemática, ya que sus composiciones son muy variadas y en algunos casos existen sustancias tóxicas que dificultan el funcionamiento de los reactores biológicos. La naturaleza refractaria de varios de estos compuestos, que se encuentran en efluentes acuosos, hace que los tratamientos de depuración convencionales resulten ineficaces. Existen diferentes procesos para tratar el agua y obtener distintos requisitos de pureza, y además cumplir con la legislación correspondiente. Los procesos más utilizados se pueden clasificar en cuatro tipos diferentes⁽¹⁾:

- **Transferencia de fase.** En ellos se produce la separación física de los contaminantes. No se elimina el problema, ya que los contaminantes se transfieren a otro medio, en el que se obtiene un residuo concentrado que deberá ser eliminado en otra etapa. Entre estos métodos se pueden destacar, entre otros: la adsorción mediante carbón activado, la filtración, el intercambio iónico, la electrodiálisis y la ósmosis inversa.
- **Biológicos.** Son métodos destructivos muy efectivos, aunque tienen algunas limitaciones, ya que no todos los contaminantes son susceptibles de un ataque por parte de las bacterias. Además, algunos compuestos orgánicos pueden resultar tóxicos para las mismas. Pueden llevarse a cabo de forma aerobia o anaerobia.
- **Incineración.** Es un método útil para cantidades pequeñas de agua residual con grandes concentraciones de contaminante. Presenta el inconveniente de que requiere grandes inversiones y un alto coste energético.
- **Oxidación química.** Se suele emplear cuando los tratamientos biológicos tienen poca eficiencia. Se pueden utilizar como pretratamiento al tratamiento biológico en el caso de aguas con grandes concentraciones de contaminantes y también cuando los contaminantes no son biodegradables o son tóxicos, ya que con el pretratamiento químico los puede transformar en biodegradables y no tóxicos respectivamente⁽²⁻³⁾. La oxidación química, además, es el proceso más efectivo para la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en forma de trazas en el agua. Dentro de la oxidación química se puede distinguir entre los tratamientos químicos clásicos (cloro, permanganato potásico, peróxido de hidrogeno, ozono,...) y los denominados tratamientos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada se definen como procesos a temperatura ambiente que se basan en la generación de radicales altamente reactivos, especialmente el radical hidroxilo. Entre estos procesos cabe citar: radiación ultravioleta (UV), ozonización, Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotocatalisis (con TiO_2), oxidación electroquímica, oxidación supercrítica, plasma, cavitación, sonólisis, etc.

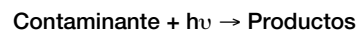
Se caracterizan porque no se obtienen productos más tóxicos que los de partida, pudiéndose llegar en algunos casos a una completa mineralización de los mismos. El radical hidroxilo presenta un elevado potencial estándar de reducción ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$) en comparación con otros oxidantes clásicos

($E^\circ(\text{O}_3) = 2.08 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) = 1.78 \text{ V}$; $E^\circ(\text{KMnO}_4) = 1.70 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2) = 1.36 \text{ V}$), sólo el fluor ($E^\circ = 3.06 \text{ V}$) presenta un valor superior. La gran reactividad del radical hidroxilo hace que esta especie sea extremadamente inestable y reactiva. La cinética de reacción suele ser de primer orden respecto a la concentración de radicales hidroxilo y de primer orden respecto a la concentración de la especie a oxidar. Las constantes cinéticas están en el rango de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, mientras que la concentración de radicales OH^\bullet , incluso en estado estacionario, en estos procesos está entre 10^{-10} y 10^{-12} M , con lo que queda una constante de pseudo primer orden de entre 1 y $10^{-4} \text{ s}^{-1(4)}$. Esto hace que las cinéticas de estos procesos sean lo suficientemente rápidas como para que con instalaciones no excesivamente grandes se puedan obtener buenos rendimientos de oxidación. Al ser el radical hidroxilo una especie tan inestable y reactiva, se debe generar continuamente mediante reacciones químicas o fotoquímicas. Los procesos de oxidación avanzada resultan adecuados cuando la carga orgánica, medida como demanda química de oxígeno (COD) es inferior a $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1(5)}$ aunque pueden ser usados hasta niveles de $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Varios de los diferentes procesos de oxidación avanzada utilizan radiación ultravioleta o visible, a partir de fuentes de radiación artificiales como son las lámparas o naturales como puede ser el sol⁽⁶⁾. Los procesos fotoquímicos de oxidación avanzada⁽⁷⁻¹⁹⁾ más interesantes son:

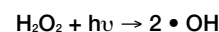
Fotólisis UV

La fotólisis directa implica la interacción de la radiación ($h\nu$) con el contaminante para dar lugar a su degradación en productos a través de rotura de enlaces químicos.



UV + H_2O_2

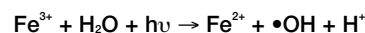
Este proceso de oxidación avanzado se basa en la fotólisis de peróxido de hidrógeno. De acuerdo con la siguiente ecuación por cada fotón absorbido se producen dos radicales hidroxilo.



Un inconveniente de este método radica en que el peróxido de hidrógeno solo absorbe radiación en el ultravioleta cercano (UVA) por lo que se requieren fuentes de radiación que emitan a longitudes de onda menores de 280 nm. Conviene señalar que, sin la presencia de radiación ultravioleta o catalizadores el peróxido de hidrogeno no es reactivo.

UV + Fe^{3+}

Se basa en la siguiente reacción de reducción de hierro mediante agua y radiaciones de longitud de onda inferiores a 300 nm.

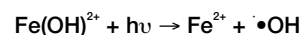


UV + Fe^{2+} + H_2O_2 (FotoFenton)

Es una modificación del proceso Fenton de generación de radicales hidroxilo



que mediante la acción de la radiación ultravioleta logra generar mayor cantidad de radicales hidroxilo y obtener Fe^{2+} para la reacción Fenton.



Un inconveniente de esta reacción, así como la de Fenton, es la necesidad de operar en medio ácido. A pesar de lo cual, suele ser por lo general el método más económico de generación de radicales hidroxilo. También puede utilizarse Fe^{3+} en lugar de Fe^{2+} .

En comparación con el proceso $\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$, la presencia de iones hierro en el medio, además de producir más radicales hidroxilo, facilita la formación de complejos de hierro que pueden ser eliminados de una manera sencilla mediante la radiación ultravioleta.

Es un método muy bueno si se busca la eliminación de carbono orgánico total de un efluente acuoso.

Fotocatálisis con semiconductores

En un proceso fotocatalítico el catalizador (un semiconductor) absorbe energía radiante de longitud de onda inferior a la correspondiente al «bandgap» del catalizador, generándose pares electrón-hueco en el mismo. Estos pares son capaces de iniciar reacciones de oxidación-reducción en la superficie del semiconductor, siempre que las especies presentes en la disolución posean el potencial adecuado. Los pares electrón/hueco permiten también la generación de radicales hidroxilo, de alto poder oxidante, los cuales intervienen, a su vez, en la oxidación de los posibles contaminantes. De los diferentes semiconductores, el TiO_2 es el fotocatalizador más utilizado.

$\text{UV} + \text{Fe}^{2+} + \text{O}_3$

La combinación de ozono y radiación ultravioleta puede generar radicales hidroxilo de una forma similar al proceso $\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$ y la presencia de iones Fe^{2+} o Fe^{3+} hace que el proceso equivalga a un proceso fotoFenton. El ozono por sí solo ya oxida muchos compuestos, al ser un gran oxidante, con lo que la radiación ultravioleta no aumenta considerablemente la efectividad de la oxidación.

De todos estos procesos los que resultan más interesantes y han sido más estudiados son la fotocatalisis homogénea fotoFenton y la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 . Existen muchos estudios de aplicaciones de la fotocatalisis a la eliminación de contaminantes. Así, en la bibliografía se puede encontrar mucha información sobre la eliminación de compuestos fenólicos, organoclorados, colorantes, pesticidas, etc., mediante métodos oxidativos⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. En la actualidad existe una creciente preocupación por el tratamiento de contaminantes emergentes, como es el caso de algunos medicamentos. Su presencia en el medio acuático puede provenir de aguas residuales industriales (industrias farmacéuticas), domésticas (vía excreciones humanas o directamente por el vertido de medicamentos sin usar o caducados), aguas de hospitales y aguas de vertidos procedentes de explotaciones ganaderas, ya que también se usan muchos medicamentos en el tratamiento de animales. Aunque de momento aparecen en concentraciones muy pequeñas (normalmente del orden de $\mu\text{g/L}$), de no tomarse medidas al respecto, es previsible un aumento de las mismas en los próximos años dado el continuado crecimiento en el consumo de medicamentos. Este tipo de contaminantes representan un riesgo muy serio para las personas y podrían traer consecuencias toxicológicas importantes, puesto que son sustancias biológicamente activas, por su naturaleza, y de una biodegradabilidad limitada⁽¹⁸⁻²²⁾. El caso de los antibióticos es quizá el más paradigmático puesto que precisamente su misión es actuar como bactericida y, por tanto, será difícil aumentar su biodegradabilidad.

Dada la gran variedad de procesos de oxidación avanzada que utilizan radiación visible-ultravioleta, se ha planteado como objetivo la comparación de la efectividad de los tratamientos fotocatalíticos TiO_2 y fotoFenton. Como sustancias modelo se utilizarán el organoclorado 2,4-diclorofenol y el antibiótico sulfametoxazol.

MATERIALES Y METODOS

Los productos químicos usados en la experimentación fueron 2,4-diclorofenol (DCP) (98%, Merck), sulfametoxazol (SMX) (100%, Sigma-Aldrich), dióxido de titanio (Degussa P25), peróxido de hidrógeno (30%, Merck), sulfato ferroso hepta hidratado (98%, Panreac), cloruro férrico hexahidratado (98%, Panreac), disolución acuosa de bisulfito sódico (40 % W/V, Panreac), acetonitrilo (99.8%, grado isocrático para el HPLC, Merck), y agua millipore. Para la realización de los experimentos se prepararon muestras de 1L con concentraciones de 100 mg/L de DCP y de SMX.

Para las determinaciones de DCP y SMX se usó un HPLC de WATERS (photodiode array detector 996, auto sampler 717, controller 600, column Spherisorb ODS2). Para la detección de DCP se usó como fase móvil, una mezcla de agua, acetonitrilo y ácido fosfórico (60:40:5%) a un caudal de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ siendo la detección a longitud de onda 280 nm. Para el SMX la fase móvil era una mezcla agua y acetonitrilo (60:40), suministrada a un caudal de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y la longitud de onda de detección fue de 270.5 nm. El contenido en carbono orgánico total (TOC) de las muestras se midió con un analizador del TOC (Rosemaunt Dohrmann D-C-190).

Dispositivo experimental de la reacción fotoFenton

El reactor (Figura 1) donde se lleva a cabo la reacción con la solución de sulfametoxazol es un recipiente de vidrio encamisado de 2 L de capacidad. Está provisto de una tapa superior que permite albergar 3 vainas de vidrio DURAN® donde se encuentran ubicadas tres lámparas ultravioleta de luz negra, dispuestas en configuración triangular. Tiene una potencia nominal de 8W cada una y emiten radiación, prácticamente monocromática, de longitud de onda 370 nm. Una capa de papel de aluminio recubre las paredes del reactor por motivos de seguridad. El reactor está provisto de agitación magnética (HEIDOLPH MR3000). El caudal de fotones que entra en el reactor resultó ser $6.85 \pm 0.60 \mu\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$, calculado a través de actinometrías con oxalato de uranilo⁽²³⁾. La temperatura se mantuvo en $25 \pm 0.8 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante un baño termostático (Haake C-40).

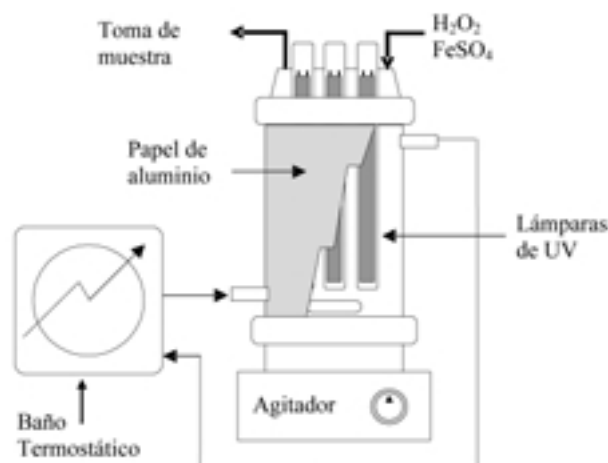


Figura 1. Instalación para la realización de experimentos de fotoFenton.

Dispositivo experimental de fotocatalisis con TiO₂

El dispositivo experimental para los experimentos de fotocatalisis (Figura 2) consiste en un reactor tubular de cuarzo de 26 cm de longitud y 1.95 de diámetro interno. Este reactor está ubicado en el eje de dos espejos parabólicos, en el interior de un Simulador Solar "Solarbox" (CO.FO.ME.GRA). Dicho Solarbox está equipado con una lámpara de Xenón (PHILIPS XOF-15-OF, 1500W), ubicada en el eje superior de los espejos. Esta lámpara tiene la particularidad de emitir un espectro muy parecido al solar en el rango UV. El flujo fotónico con longitud de onda inferior a 400 nm se determinó mediante actinometría con oxalato de uranilo y resultó ser $6.02 \pm 0.55 \mu\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$. La solución a tratar se recircula continuamente al reactor desde un tanque de alimentación (capacidad 2 L) cuya temperatura se mantenía constante mediante un baño termostático (Haake C-40).

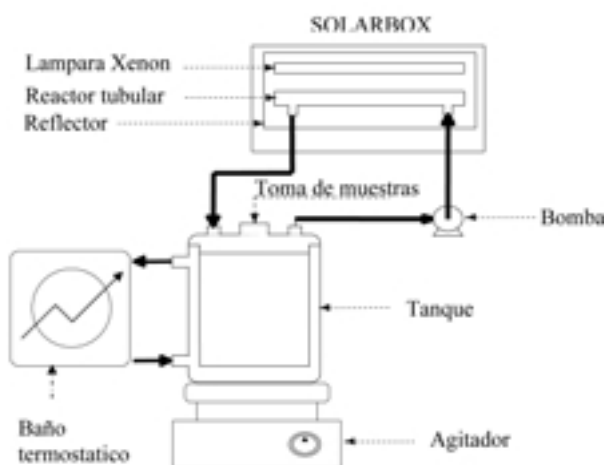


Figura 2. Instalación para la realización de experimentos de fotocatalisis con TiO₂.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para la realización de los experimentos se prepararon muestras de 1L con concentraciones iniciales de 100 mg/L de DCP y de SMX. Las concentraciones de Fe²⁺ y Fe³⁺ fueron de 10 mg · L⁻¹ (FotoFenton) y 30 mg · L⁻¹ (UV + Fe³⁺) respectivamente, la concentración de TiO₂ fue de 0.5 g · L⁻¹ y 1.0 g · L⁻¹, y las concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno fueron de 250 mg · L⁻¹ (UV + H₂O₂) y de 75 mg · L⁻¹ (FotoFenton) respectivamente. En todos los procesos no se controló el pH de la disolución observándose que el pH se volvía más ácido a medida que aumentaba el tiempo de irradiación.

Las figuras 3 y 4 muestran la degradación y la mineralización de disoluciones acuosas de 100 mg · L⁻¹ DCP utilizando diferentes tratamientos fotocatalíticos. Para homogeneizar los resultados experimentales, se ha utilizado como abscisa la dosis de radiación ultravioleta a la disolución acuosa; es decir, la cantidad de fotones con longitud de onda inferior a 400 nm que ha entrado en el reactor por unidad de volumen de muestra. Este valor, en ausencia de oxidante, permitiría una aproximación al rendimiento cuántico (cantidad de sustancia reaccionada/cantidad de fotones absorbidos). Puede apreciarse que la utilización de la radiación ultravioleta prácticamente no elimina DCP, obteniéndose un rendimiento cuántico de 0.003 mol · Einstein⁻¹. La introducción de Fe³⁺ conduce a rendimientos cuánticos de 0.020 mol · Einstein⁻¹ pero debe tenerse

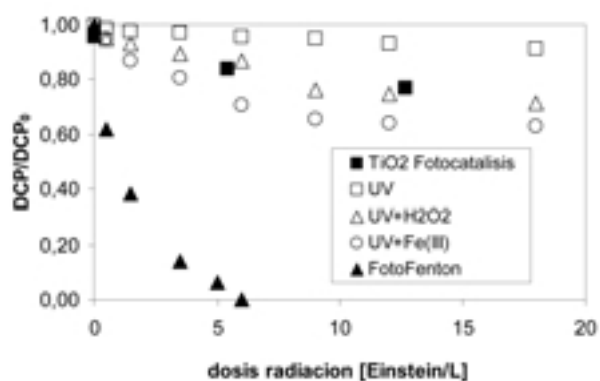


Figura 3. Degradación de DCP por métodos fotocatalíticos.

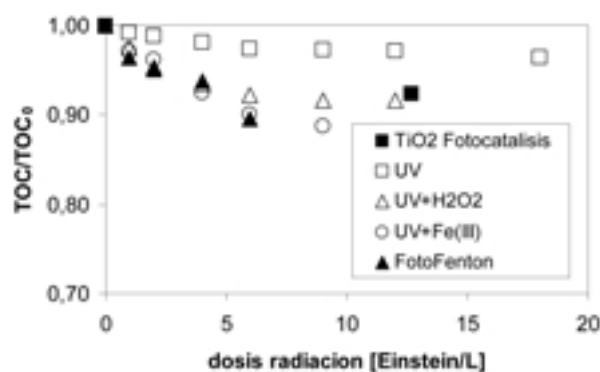


Figura 4. Mineralización de DCP por métodos fotocatalíticos.

en cuenta, en esta reacción, que el ion férrico se convierte en ferroso con lo que la cantidad de ion férrico limitará el avance de la reacción. Teniendo en cuenta que el experimento utiliza una concentración inicial de 10 mg · L⁻¹ de Fe³⁺, la máxima conversión posible es del 60%, valor que se alcanza a dosis de 18 mEinstein · L⁻¹. El proceso UV + H₂O₂ no es muy eficaz debido a la baja absorción del peróxido de hidrógeno a longitudes de onda de 370 nm, a pesar de haber usado una concentración relativamente elevada de peróxido de hidrógeno. Una variación muy parecida al tratamiento UV + H₂O₂ se tiene para el tratamiento fotocatalítico con TiO₂ (0.5 g · L⁻¹) en el que no se precisa adición de oxidante. El tratamiento más eficaz es fotoFenton, porque utilizando una irradiación de solo 6 mEinstein · L⁻¹, logra la completa desaparición del DCP. Sin embargo, conviene recordar que en el fotoFenton tiene lugar también la reacción "oscura" Fenton en mayor extensión que la reacción lumínica. En lo que respecta a la eliminación de materia orgánica medida como TOC se puede apreciar que, salvo la fotólisis directa, los resultados son parecidos. Aunque los tratamientos que utilizan hierro son algo mejores logrando eliminaciones del 15%.

Las figuras 5 y 6 muestran la degradación y eliminación de materia orgánica de disoluciones acuosas de SMX. Para la degradación de SMX, el tratamiento fotoFenton se muestra más eficaz que el tratamiento fotocatalítico con TiO₂, lográndose una eliminación del compuesto a dosis de 6 mEinstein · L⁻¹ cuando se usa una concentración inicial de

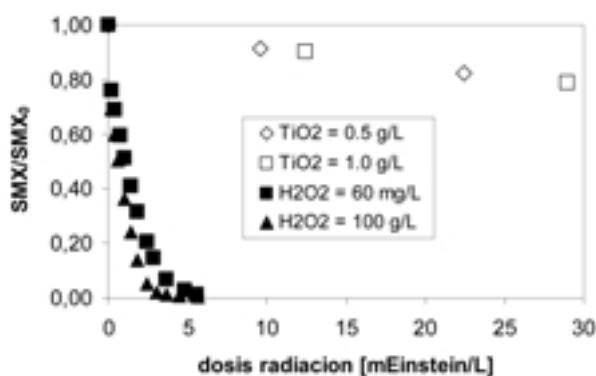


Figura 5. Degradación de SMX por métodos fotocatalíticos.

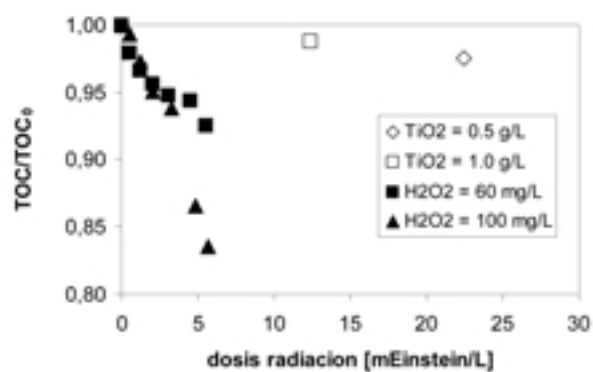


Figura 6. Mineralización de SMX por métodos fotocatalíticos.

H₂O₂ de 60 mg · L⁻¹. También y tal como se muestra en la figura 5, un aumento de las concentraciones de TiO₂ o de H₂O₂ aumenta ligeramente la eficacia del tratamiento. Como en el caso del DCP solamente un 17 % (FotoFenton) como máximo de TOC se pudo eliminar.

La figura 7 muestra la degradación y mineralización de disoluciones acuosas de SMX mediante fotocatalisis utilizando dos valores de concentración de TiO₂. Se logran eliminaciones de SMX analogas a los tratamientos fotoFenton, pero con dosis de radiación 50 veces (dosis = 300 mEinstein · L⁻¹) las necesarias para fotoFenton y una mejor mineralización (30% de eliminación de TOC) para estas dosis de radiación.

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que la fotocatalisis puede ser una tecnología conveniente para la eliminación de DCP y SMX en disoluciones acuosas. El tratamiento fotoFenton es el que consigue mayores eliminaciones de los contaminantes a dosis de radiación relativamente bajas. Mediante fotoFenton y a partir de disoluciones de 100 mg · L⁻¹ de DCP y de SMX se logró la eliminación completa del contaminante con dosis de 6 mEinstein · L⁻¹, obteniendo una eliminación de TOC igual al 15%. Para el tratamiento fotocatalítico con TiO₂ la eliminación de los contaminantes pasa por mayores dosis de radiación del orden de 300 mEinstein · L⁻¹, que logran reducciones del 30% de TOC.

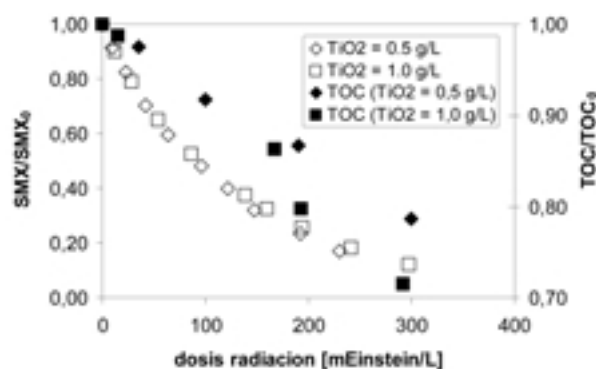


Figura 7. Mineralización de SMX mediante fotocatalisis con TiO₂.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida por el Ministerio de Educación y Ciencia de España (proyectos CTQ2004-02311/PPQ y CTQ2005-00446/PPQ) para la realización de la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- (1). Plant, L. y Jeff, M.: «Hydrogen Peroxide: a Potent Force to Destroy Organics in Wastewater», *Chem. Eng.* (1994) EE16-EE20.
- (2). Wang, T.; Waite, T.D.; Kurucz, C. y Cooper, W.J.: «Oxidant reduction and biodegradability improvement of paper mill effluent by irradiation», *Wat. Res.* 28 (1994) 237241.
- (3). Takahashi, N.; Nakai, T.; Satoh, Y. y Katoh, Y.: «Variation of biodegradability of nitrogenous organic compounds by ozonation», *Wat. Res.* 28 (1994), 1563-1570.
- (4). Glaze, W.H. y Kang, J.: «Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor», *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 1573-1580.
- (5). Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A. y Marotta, R.: «Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery», *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- (6). Blanco, J. y Malato, S.: «Solar Detoxification, Renewable Energies Series», Unesco Publishing, París (2003).
- (7). Braun, A.M.; Jacob, L.; Oliveros, E. y do Nascimento, C.A.O.: «Up-scaling photochemical reactions, in Advances in Photochemistry», edited by D. Volman, G.S. Hammond y Neckers, D.C., Wiley New York Vol. 18, pp. 235-313 (1993).
- (8). Glaze, W.H.; Kang, J. y Chapin, D.H.: «The chemistry of processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation», *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335-342.
- (9). Sundstrom, D.W.; Weir, B.A. y Kley, H.E.: «Destruction of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide», *Environ. Progress* 8 (1989) 6-11.
- (10). Yue, P.L.: «Modelling of kinetics and reactor for water purification by photo-oxidation», *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 1-11.
- (11). Fujishima, A.; Rao, T.N. y Tryk, D.A.: «Titanium dioxide photocatalysis», *J. Photochem. and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1-21.
- (12). Ollis, D.F. y Al-Ekabi, H. (eds.): «Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air», Elsevier, Amsterdam (1993).

-
- ⁽¹³⁾. Bauer, R. y Fallmann, H., 1997: «The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method», *Research on chemical intermediates* 23 (1997) 341-354.
- ⁽¹⁴⁾. Turchi, C.S. y Ollis, D.F.: «Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack», *J. Catal.* 122 (1990) 178-192.
- ⁽¹⁵⁾. Chamarro, E. y Esplugas, S.: «Photochemical elimination of pesticides in wastewater», *Trends in Chemical Engineering*, 1 (1993) 15-24.
- ⁽¹⁶⁾. Chiron, S.; Rodriguez, A.; Rodriguez Fernandez-Alba, A. y García Calvo, E.: «Pesticide Chemical Oxidation: State of the Art», *Wat. Res.* 34 (1999) 366-376.
- ⁽¹⁷⁾. Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M.A.; Giménez, J. y Esplugas, S.: «Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review», *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 219-256.
- ⁽¹⁸⁾. Vogelpohl, A.; Sievers, M. y Geissen, S.U. (ed.): «Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. Special Topic: Recalcitrant and Anthropogenic Micropollutants», CUTEK Serial Publication n° 68, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, Alemania (2006).
- ⁽¹⁹⁾. Daughton, C.G. and Ternes, T.A.: «Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?», *Environmental Health Perspectives* 107 (1999) 907-942.
- ⁽²⁰⁾. Ternes, T. A.; Meisenheimer, M.; McDowell, D.; Sacher, F.; Brauch, H.; Haist-Gulde, B.; Preuss, G.; Wilme, U. y Zulei-Seibert., N.: «Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment», *Environmental Science Technology* 36 (2002) 3855-3863.
- ⁽²¹⁾. Dodd, M. C. y Huang, C.: «Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanisms, and pathways», *Environ. Sci. Technol.* 38, (2004) 5607-5615.
- ⁽²²⁾. Lam, M.W. y Mabury, S.A.: «Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters», *Aquat. Sci.* 67 (2005) 177-188.
- ⁽²³⁾. Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E. y Schmidt, R.: «Chemical Actinometry», *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 2105-2146.