

**SISTEMA DE LECHO FLUIDIZADO EN LA OZONIZACIÓN CATALÍTICA
PARA TRATAR AGUAS UTILIZANDO TiO_2 COMO CATALIZADOR**

ALVARO FELIPE TACÁN IPIAL

JUAN SEBASTIAN ARISTIZABAL PRADO



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI, COLOMBIA
2025**

**SISTEMA DE LECHO FLUIDIZADO EN LA OZONIZACIÓN CATALÍTICA
PARA TRATAR AGUAS UTILIZANDO TiO_2 COMO CATALIZADOR**

ALVARO FELIPE TACÁN IPIAL

JUAN SEBASTIAN ARISTIZABAL PRADO

**PROYECTO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

DIRECTORES:

JOSÉ ANTONIO LARA RAMOS, Ph.D.

FIDERMAN MACHUCA MARTINEZ, Ph.D.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI, COLOMBIA
2025**

RESUMEN

El vertimiento de aguas con contaminantes emergentes, como los fármacos de consumo y producción masiva, representa un desafío ambiental por su persistencia y efectos tóxicos en ecosistemas acuáticos debido a su difícil degradación. Entre ellos, la cafeína, diclofenaco e ibuprofeno son compuestos detectados con frecuencia en efluentes industriales o urbanos, cuya eliminación en las plantas de tratamiento convencionales resulta limitada. En este contexto, se ha propuesto una alternativa eficiente para su degradación mediante los procesos avanzados de oxidación, en particular la ozonización catalítica.

El presente trabajo se valida un sistema de lecho fluidizado adaptado a la ozonización catalítica, usando dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador heterogéneo. Para ello, se prepararon soluciones acuosas contaminadas con cafeína (20ppm), diclofenaco (20ppm) e ibuprofeno (15ppm) en agua doméstica de la “Universidad del Valle”. El sistema experimental incluye un reactor de lecho fluidizado de 2 metros de alto con 3 gramos de TiO_2 en forma de pellets y la inyección de ozono a partir de un generador de 40 g/h operando a dos niveles de operación (50 y 80%). Se realizaron ensayos preliminares para garantizar la estabilidad hidráulica y óptima dispersión del catalizador, seguido de ensayos finales donde se incorporó un tubo venturi como estrategia para mejorar la transferencia gas-líquido.

Las muestras tomadas en intervalos de 15 minutos, contando el tiempo 0, fueron analizadas mediante UHPLC-DAD, confirmando los tiempos de retención de cada compuesto. Los resultados mostraron que la cafeína fue el contaminante más susceptible al proceso, mientras que el diclofenaco y el ibuprofeno se comportaron como recalcitrantes, sin evidenciar un cambio significativo bajo las condiciones evaluadas. La modificación del sistema con el tubo venturi permitió mejorar la dispersión de las burbujas y el área interfacial, sin embargo, los porcentajes de degradación no fueron tan contundentes en comparación con lo reportado en la literatura.

Se concluye que el sistema de lecho fluidizado con ozonización catalítica es una alternativa viable solo para contaminantes moderadamente oxidables, pero presenta limitaciones en compuestos con alta estabilidad molecular. La eficiencia del proceso evaluado dependerá

de la naturaleza química del contaminante como las condiciones operativas del sistema, lo que pone a prueba la necesidad de optimizar el proceso.

Palabras clave: Ozonización catalítica, lecho fluidizado, catalizador heterogéneo, dióxido de titanio, contaminantes emergentes, fármacos recalcitrantes.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	2
2.1 ANTECEDENTES.....	2
2.2 MARCO CONCEPTUAL.....	7
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	11
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	12
3.2 CÁLCULOS HIDRÁULICOS.....	13
3.3 EQUIPOS.....	16
3.3.1 Equipos principales.....	16
3.3.2 Accesorios y elementos del montaje.....	19
3.3.3 Materiales y catalizador.....	21
3.4 ANÁLISIS QUÍMICO.....	23
3.4.1 Naturaleza y reactividad de los contaminantes.....	23
3.4.2 Reacción del ozono en el agua.....	23
3.4.3 Reacción del catalizador.....	23
3.4.4 Transferencia de masa gas-líquido.....	23
3.4.5 Influencia del agua doméstica en el proceso.....	24
3.5 PROCEDIMIENTO.....	24
3.5.1 Preparación de la solución.....	24
3.5.2 Montaje y operación del sistema de tratamiento.....	24
3.5.3 Toma y análisis de muestras.....	25
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	25
4.1 DEGRADACIÓN DE CAFEÍNA.....	26
4.2 DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO.....	27
4.3 DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO.....	29
4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	30
4.5 RESULTADOS GLOBALES.....	30
4.6 RESULTADOS DEL CATALIZADOR (TiO ₂).....	32
5. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA.....	33
6. ENSAYOS PRELIMINARES.....	34
7. ENSAYOS FINALES.....	36
8. CONCLUSIONES.....	38
9. RECOMENDACIONES.....	39
10. REFERENCIAS.....	40

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada.....	8
Tabla 2. Degradación de Cafeína.....	24
Tabla 3. Degradación de Diclofenaco.....	25
Tabla 4. Resultados globales.....	29

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Palabras clave del análisis de estudios previos.....	4
Figura 2. Co-currencia de palabras clave en el campo de tratamiento de contaminantes.....	4
Figura 3. Partes de una columna de burbujeo.....	10
Figura 4. Pellets en el fondo de la columna.....	15
Figura 5. Distribución en el arranque del sistema.....	15
Figura 6. Distribución de pellets al alcanzar la estabilidad.....	16
Figura 7. Bomba hidráulica.....	17
Figura 8. Generador de ozono principal.....	17
Figura 9. Generador de ozono secundario.....	18
Figura 10. Tubo venturi usado en el montaje.....	19
Figura 11. Caudalímetro digital.....	20
Figura 12. Pellets elaborados manualmente.....	21
Figura 13. Fotografía de la interfaz del cromatógrafo UHPLC mostrando el cromatogramade Cafeína: Longitud de onda (276 nm), tiempo de retención (1.523 min) y área (20.0009 mAU*min).....	27
Figura 14. Fotografía de la interfaz del cromatógrafo UHPLC mostrando el cromatograma del Diclofenaco: Longitud de onda (264 nm), tiempo de retención (2.613 min) y área (7.7796 mAU*min).....	29
Figura 15. Fotografía de la interfaz del cromatógrafo UHPLC mostrando el cromatograma del ibuprofeno: longitud de onda (264 nm), tiempo de retención (2.907 min) y área (10.5279 mAU*min).....	30
Figura 16. Montaje de ensayos preliminares.....	35
Figura 17. Montaje de ensayos finales.....	37

LISTA DE ANEXOS

Tabla anexo 1. Resultados globales con réplica en diferentes tiempos y condiciones de operación.....	41
--	----

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una preocupación por la contaminación de los ecosistemas acuáticos a causa de residuos farmacéuticos, por lo tanto se ha promovido el uso de nuevas tecnologías avanzadas para el tratamiento de aguas residuales. Entre todos los fármacos producidos por la industria farmacéutica, el ibuprofeno se ha caracterizado por ser un medicamento de alto consumo y persistente en el medio ambiente (Garrido, et al., 2024). La mayoría de los compuestos farmacéuticos no son eliminados por los tratamientos convencionales de las PTAR, lo que proyecta riesgos inminentes para los ecosistemas acuáticos y la salud humana.

En este escenario, la ozonización catalítica se ha diferenciado por ser una técnica eficaz en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en el agua. La ozonización implica ozono (O_3) como agente oxidante para descomponer contaminantes en compuestos menos nocivos. No obstante, este proceso puede mejorarse mediante el uso de catalizadores y sistemas de lecho fluidizado que provocan una mejor distribución del ozono y del catalizador, por lo tanto, un aumento en la tasa de reacción y la eficiencia del tratamiento.

El dióxido de titanio (TiO_2) se caracteriza por ser un catalizador eficaz en la ozonización, ya que posee la capacidad de generar radicales libres altamente reactivos. Además, el TiO_2 en un sistema de lecho fluidizado se puede mejorar la degradación del ibuprofeno en el agua. Esta tesis se centra en la validación de un sistema de lecho fluidizado para la ozonización catalítica utilizando dióxido de titanio como catalizador en el proceso, con el fin de tratar aguas contaminadas con ibuprofeno.

La contaminación del agua por residuos farmacéuticos ha ido en aumento en los últimos años debido al consumo masivo de medicamentos, la eliminación inadecuada de estos fármacos y la falta de tecnologías para eliminar contaminantes específicos es un problema que ha despertado un gran interés a las autoridades ambientales (Santos, et al., 2010).

Este proyecto busca desarrollar una solución a la problemática mediante la validación de un sistema de lecho fluidizado para la ozonización catalítica, con una base científica y técnica para su aplicación a escala de planta piloto. Ya que, las tecnologías de tratamiento actuales no son muy efectivas y estos contaminantes causan efectos adversos en los organismos acuáticos a causa de la bioacumulación.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

El Grupo de Investigación en Procesos Avanzados de Oxidación para Tratamientos Biológicos y Químicos - GOAX, ahora BIOX-Energy, el cual es un grupo interdisciplinario de la Universidad del Valle que ha contado con la colaboración de otras unidades académicas e instituciones como el Instituto CINARA, UNESCO-IHE de Holanda, EMCALI y el Ingenio Central Castilla S.A. Fundado en 1998 mediante un convenio entre la EPFL y la Universidad del Valle, el grupo se consolidó en 1999 al incorporar el estudio del efecto bactericida de la fotocátalisis en agua potable.

En 2000, se sumó el área de Ingeniería Sanitaria y Ambiental con la participación de la Dra. Janeth Sanabria, quien asumió la coordinación en 2002. Ese mismo año, se incorporaron los profesores Dr. Fiderman Machuca y Dr. Norberto Benítez, y el grupo fue reconocido oficialmente por COLCIENCIAS como un grupo independiente, obteniendo la categoría B. Gracias a sus avances, el grupo alcanzó la categoría A en 2005 y posteriormente la categoría A1 en 2013. Actualmente el grupo de investigación contribuye en la formación de numerosos estudiantes de doctorado, maestría y pregrado, además de diferentes publicaciones y patentes (Goax, 2025).

En el grupo de investigación de procesos avanzados para las innovaciones ambientales y biotecnológicas. BIOX-Energy se ha venido trabajando e investigando sobre la problemática de los contaminantes farmacéuticos probando diferentes enfoques y así lograr una degradación de estos componentes, buscando alternativas eficientes y sostenibles que permitan mitigar esta problemática que ha venido en crecimiento en los últimos años. Como resultados de estas investigaciones se ha trabajado en el campo de los microorganismos mostrando un alto porcentaje de degradación.

Utilizando dosis de ibuprofeno de 1000 y 16000 gL⁻¹ y de diclofenaco de 100 y 500 gL⁻¹, se evaluó la eficiencia de eliminación de *P. kessleri* en condiciones controladas por períodos de 12, 48 y 96 h durante el crecimiento celular. Se obtuvo una eliminación total de hasta el 51,3% y el 55,7% para ibuprofeno y diclofenaco, respectivamente. Estas eficiencias de eliminación estuvieron influidas principalmente por las microalgas mediante el proceso de bioacumulación/adsorción (23,3% para ibuprofeno y 37,1% para

diclofenaco) y por otros mecanismos (40,6% para ibuprofeno y 44% para diclofenaco). Las eficiencias de eliminación se asociaron principalmente con la presencia de microalgas y mecanismos de eliminación como la bioacumulación y biodegradación del diclofenaco e ibuprofeno (Jiménez-Bambague, et al., 2021).

También se tiene que a nivel preliminar, los estudios realizados confirmaron la presencia de PC (componentes farmacéuticos) en aguas residuales de la ciudad de Cali (Colombia). También encontró eficiencias de eliminación promedio altas (>70%) para ácido fenofibrico y paracetamol. El presente estudio obtuvo eficiencias muy similares a otras investigaciones, esto se relaciona con condiciones en el trópico americano que pueden favorecer mecanismos de eliminación como la biodegradación y la fotodegradación.

Se obtiene una disminución en la concentración después del tratamiento obteniendo una reducción porcentual (>50%) en el peligro ecológico de la mayoría de las PC. Sin embargo, el gemfibrozilo e ibuprofeno continuaron presentando un alto riesgo, lo que demuestra la necesidad de implementar un tratamiento complementario (Jiménez-Bambague, et al., 2020).

De ahí surge la iniciativa de buscar tecnologías innovadoras combinando la oxidación avanzada y las propiedades foto-catalíticas del dióxido de titanio buscando una solución mucho más eficiente para la degradación del ibuprofeno.

Se realiza un análisis bibliométrico para estudiar el estado y la evolución del tema a tratar en nuestro trabajo de grado y así ubicar los conceptos a tener en cuenta a lo largo del tiempo sobre la ozonización catalítica y el tratamiento de aguas residuales y contaminantes emergentes consultados en la literatura. Los resultados obtenidos mostraron que hay un gran número de publicaciones a nivel mundial dando inicio en 1979 y teniendo a China como el país con mayor número de publicaciones y citaciones anuales (Wen, et al., 2024), así como el país con mayor en redes de cooperación internacional, tanto el estado del arte como el análisis de co-ocurrencia de palabras clave.

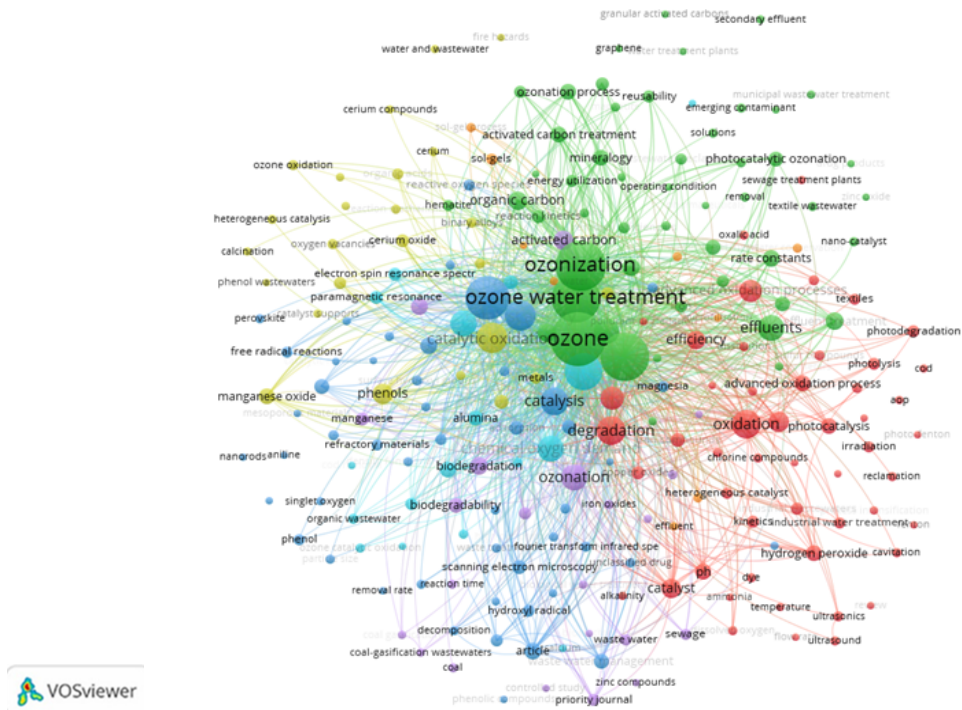


Figura 1. Palabras clave del análisis de estudios previos.

Fuente: Scopus (27 mayo 2024).

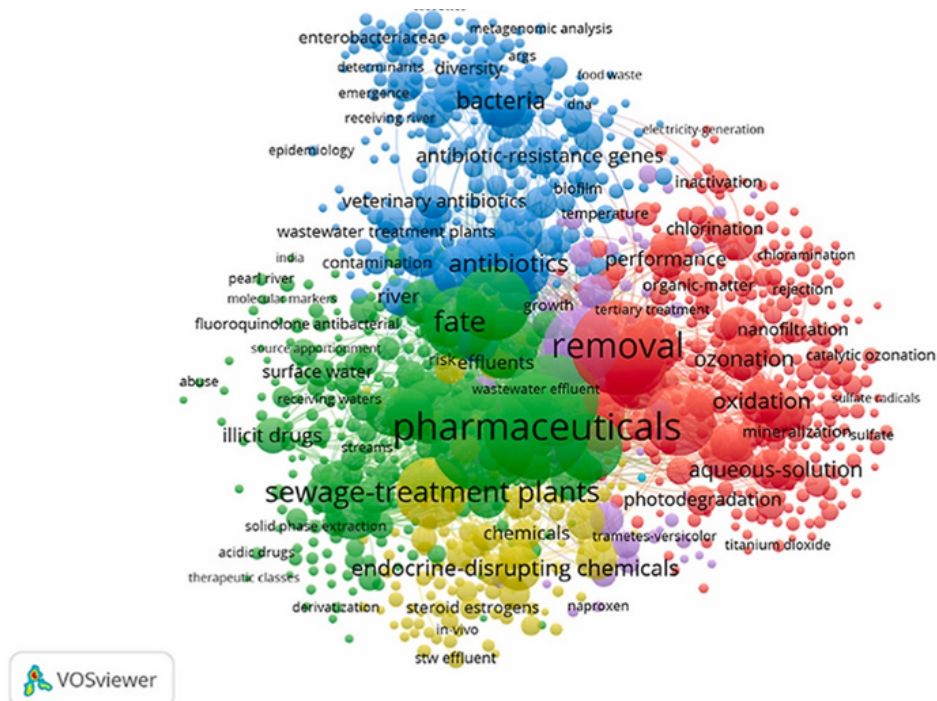
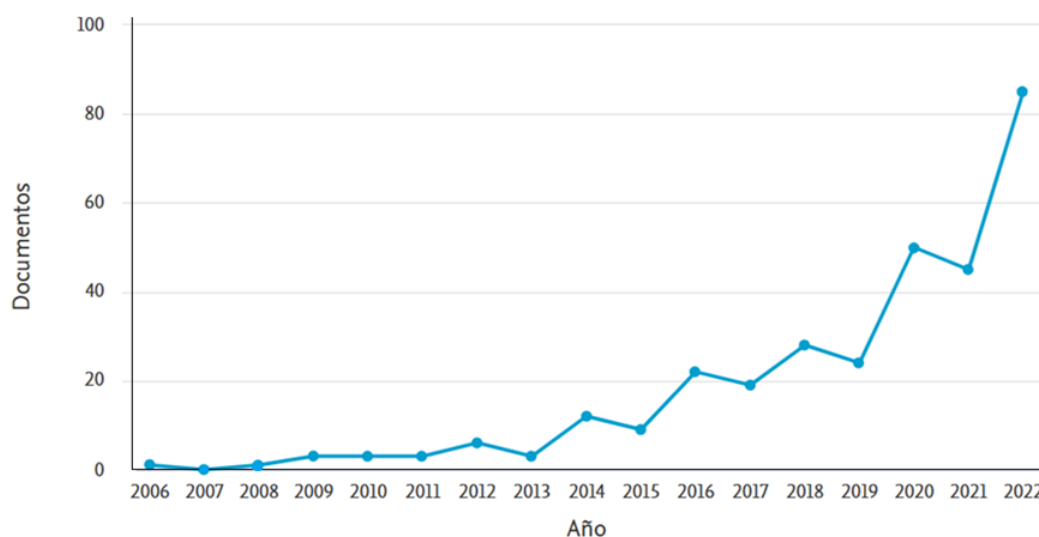


Figura 2. Co-currencia de palabras clave en el campo de tratamiento de contaminantes.

Fuente: Scopus (27 mayo 2024).

En la figura 2 y 3 podemos observar que en el campo de tratamiento de aguas residuales, el ozono es un objeto de gran interés para el estudio de la degradación de diferentes contaminantes, en este caso el ibuprofeno, siendo este un compuesto de origen farmacéutico. El análisis realizado fue posible utilizando el software de uso libre VOSviewer en donde se muestra la co-ocurrencia de las palabras claves relevantes.



Gráfica 1. N° de documentos publicados por año. Fuente: Scopus (27 mayo 2024).

También se presenta la figura 4 en la cual se tiene una línea de tiempo sobre la información y documentos consultados en la base de datos Scopus, donde se tiene como referencia que se empezó a tratar los temas asociados a la ozonización catalítica desde 1992 hasta la actualidad, además de dar una guía del aumento en el estudio y publicaciones en los últimos años.

En este análisis bibliométrico se busca recolectar información sobre los antecedentes a lo largo del tiempo sobre los temas a tratar, como los son el ozono, actividad catalítica, dióxido de titanio y la aplicación de estos términos en el tratamientos del contaminante ibuprofeno presente en las aguas residuales. Los resultados muestran que el número de artículos en el campo de las aguas residuales con presencia de fármacos aumentaba año tras año, y Chemical engineering journal fue la revista más influyente en este campo. Al mismo tiempo, las aguas residuales farmacéuticas tienen un amplio impacto en el mundo, promoviendo eficazmente la cooperación internacional (Wen, et al., 2024). Este análisis tiene como fin ayudarnos a clasificar información útil de estudios previos enfocados en la misma problemática que nos brinde una guía para el desarrollo de nuestro trabajo de grado.

Los antecedentes de estudios sobre la ozonización catalítica con dióxido de titanio (TiO_2/O_3) en tratamientos de aguas residuales surgen a principios del siglo XXI. En Japón en el año 2001 publicaron un estudio de oxidación química de materia orgánica en aguas residuales municipales, en donde se compara experimentalmente las eficiencias de la oxidación mediante el uso de los métodos O_3 , TiO_2/O_3 , TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ y UV/O_3 , en donde los procesos catalíticos mostraron una tendencia de aumentar la eficiencia de la ozonización (Tanaka, et al., 2001).

Se realizó una comparación de los dos métodos de oxidación $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ y UV/O_3 , en los resultados se obtiene que en presencia del catalizador TiO_2 se aumenta la eficiencia de utilización del ozono y la biodegradabilidad del efluente eliminando una cantidad considerable de carbono orgánico disuelto (DOC) y de contaminantes orgánicos persistentes (COP), la eficiencia de eliminación de DOC obtenidos es de 18,2 % en presencia del catalizador y de 15,6 % sin catalizador mostrando una ligera diferencia (Li, et al., 2006).

Cabe resaltar que no fueron los primeros estudios encontrados sobre la degradación catalítica, pero sí los más centrados en nuestro trabajo de grado, ya que en 1990 se encuentran investigaciones sobre el efecto fotocatalítico usando partículas de TiO_2 en la degradación de atrazina y otros compuestos utilizados como herbicidas agrícolas (Pelizzetti, et al., 1990).

Se utiliza la ozonización fotocatalítica ($\text{O}_3/\text{UVA}/\text{TiO}_2$) de diclofenaco (DCF), un fármaco antiinflamatorio y contaminante emergente del agua, este estudio abarca diferentes variables como lo son, el caudal de gas y las concentraciones iniciales de ozono, DFC, catalizador, el consumo de ozono y la ecotoxicidad. Teniendo como resultado que las concentraciones iniciales de ozono y diclofenaco afectaron en gran medida la eliminación de DCF y el carbono orgánico total (TOC), mientras que el caudal de gas no ejerce una influencia significativa en las condiciones experimentales aplicadas en el estudio. La eliminación completa del DCF se logró en 6 min y se observaron del 60 al 75% de las eliminaciones de TOC después de 60 min de reacción, la ozonización fotocatalítica mostró el menor consumo de ozono y ecotoxicidad en comparación con los otros sistemas de ozonización probados. Además, no se observó pérdida en la actividad del catalizador después de 8 h de uso, así como tampoco se detectó lixiviación de TiO_2 (Aguinaco, et al., 2012).

Todo esto señala que existe un potencial importante para la implementación de la tecnología en el tratamiento de aguas residuales. En particular, es relevante el sector farmacéutico en Colombia, dada su alta eficiencia en la eliminación de compuestos orgánicos persistentes.

2.2 MARCO CONCEPTUAL

La contaminación de aguas residuales por la industria farmacéutica es una grave problemática ambiental, especialmente en ecosistemas acuáticos. Los residuos de producción de fármacos, como el ibuprofeno o diclofenaco, persisten en el agua y no se tratan adecuadamente. El ibuprofeno es un analgésico antiinflamatorio y antitérmico, altamente soluble y resistente a la biodegradación convencional, alcanzando concentraciones de hasta $3\mu gL^{-1}$ en efluentes de PTAR (Kümmerer, 2009; Zhou, et al., 2018). Como consecuencia, sus niveles en ríos son 100 veces más altos que en el agua subterránea (Stuart, et al., 2012).

La cafeína se añade a en medicamentos (como paracetamol o ibuprofeno), antihistamínicos, descongestionantes y antitusivos teniendo como objetivo principal contrarrestar la somnolencia causada por antihistamínicos o dextrometorfano en estos compuestos (Organización de Consumidores y Usuarios [OCU], 2023). Se ha identificado la cafeína como contaminante ambiental emergente debido a la persistente presencia en aguas residuales, superficiales y subterráneas derivadas del consumo industrial y doméstico. Aunque no es tóxica en bajas concentraciones, los organismos acuáticos se ven afectados en altas, lo cual hace necesario su degradación. Los tratamientos convencionales no son muy efectivos por lo tanto se investigan métodos eficientes para su degradación (Dafouz & Valcarcel, 2016).

El ozono (O_3) es una molécula conformada por 3 átomos de oxígeno, es un potente oxidante, fue descubierta por primera vez en 1840, no obstante, en 1886 se encontró que tiene un potencial como agente desinfectante usado en la purificación de agua contaminada (Dewil, et al., 2017). Gracias a su alta capacidad de oxidación, el O_3 permite formar especies oxidantes que atacan a la materia orgánica y compuestos contaminantes presentes en el agua. Actualmente, se investiga como una tecnología de oxidación avanzada para

tratar aguas residuales industriales y domésticas, eliminando microorganismos (Geissen, et al., 2015).

El ozono es parte de procesos avanzados de oxidación (AOP), los cuales son procesos fisicoquímicos caracterizados por la alta reactividad del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) como agente oxidante. Estos radicales son especies químicas capaces de tener existencia independiente con uno o más electrones desapareados, son altamente reactivos, sin ser selectivos, y una vez formados los radicales libres, desaparecen rápidamente al reaccionar (Calderon, 2000). Los AOP se utilizan para oxidar materia orgánica disuelta en el agua, especialmente la no biodegradable, formando CO_2 , H_2O o compuestos menos nocivos (Pinos, 2020).

Tabla 1. Principales tecnologías de procesos de oxidación avanzada.

Ozonización	Oxidación en agua sub/supercrítica
Ozono/peróxido de hidrógeno	Fotólisis ultravioleta de vacío (UVV)
Procesos fenton	Ultravioleta/peróxido de hidrógeno
Oxidación electroquímica	Ultravioleta/ozono
Plasma no térmico	Fotólisis/fenton
Ultrasonido	Foto catálisis heterogénea

Fuente: Forero et al., (2005)

La ozonización ha demostrado ser eficaz en la degradación de compuestos farmacéuticos como los antibióticos y analgésicos, en aguas residuales (Ventura, 2014). En 2015, se evaluó experimentalmente la eficiencia de degradación del ibuprofeno con ozono en dos experimentos. En el Experimento I, utilizando aire ambiental en un generador de ozono, se logró una eliminación del 100% del ibuprofeno, con mayor degradación al aumentar el tiempo de contacto. En el Experimento II, empleando oxígeno concentrado en el generador de ozono, se observó una eliminación superior al 90% en el primer minuto de contacto, alcanzando el 100% con tiempos de contacto más prolongados (Alonso & Merino, 2015).

Según Wang et. al define la ozonización catalítica como el proceso el cual se utilizan catalizadores que promueven la descomposición de O_3 y generan radicales libres activos

que mejoran la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos sin la necesidad de utilizar luz o ajustar el pH del medio (Wang, 2020). La ozonización catalítica homogénea usa el O_3 en fase acuosa con metales de transición disueltos (Kasprzyk-Hordern, 2003). La ozonización catalítica heterogénea usa catalizadores sólidos como el titanio, el cual se expone a una fase gaseosa (O_3) y se burbujea a través de agua residual por lo que mejora la descomposición del ozono y genera radicales ($OH\cdot$) (Nawrocki, 2013).

La catálisis homogénea ocurre cuando el catalizador y el reactivo están en la misma fase. En la catálisis heterogénea, el catalizador y los reactivos están en fases diferentes, generalmente con un catalizador sólido y reactivos gaseosos o líquidos. La catálisis enzimática utiliza enzimas como catalizadores biológicos de alto peso molecular (Pinos, 2020). En el caso de la ozonización catalítica con TiO_2 como catalizador, se emplea catálisis heterogénea, ya que el catalizador es un sólido y la reacción es líquido-gas. Una ventaja de este tipo de catálisis es la recuperación del catalizador, ya que se encuentra en otra fase.

El dióxido de titanio (TiO_2) es un óxido metálico abundante en la corteza terrestre con una producción mundial de 4.3 millones de toneladas (Khataee & Mansoori, 2011). Es apreciado por su estabilidad química y física, alta fotoestabilidad, actividad foto-catalítica, no toxicidad y bajo costo, además se utiliza en protectores solares, celdas fotovoltaicas, purificación del agua y biosensores (Chen & Selloni, 2014). Es un semiconductor de tipo n, presenta vacantes de oxígeno que afectan sus propiedades químicas. En la ozonización catalítica, el TiO_2 aumenta la eficiencia del proceso debido a su alta área superficial específica y resistencia a la corrosión, proporcionando más sitios activos para las reacciones (Schneider, 2014).

Las columnas de burbujeo son reactores de diseño cilíndrico en los que se introduce un gas por la base a través de un distribuidor, generando burbujas que ascienden a lo largo de una fase líquida. Este principio de operación permite un contacto directo entre las fases, por lo que favorece una alta eficiencia en la transferencia de masa y calor. Estas columnas son empleadas en la petroquímica, bioquímica y ambiental en procesos como oxidaciones, hidrogenaciones, fermentaciones, síntesis de combustible y tratamientos de aguas residuales (Kantarcia, et al., 2005). El rendimiento del sistema depende de la

hidrodinámica interna, ya que las propiedades de los fluidos determinan regímenes de flujo como el homogéneo o heterogéneo. (Gavrilescu & Tudose, 2018).

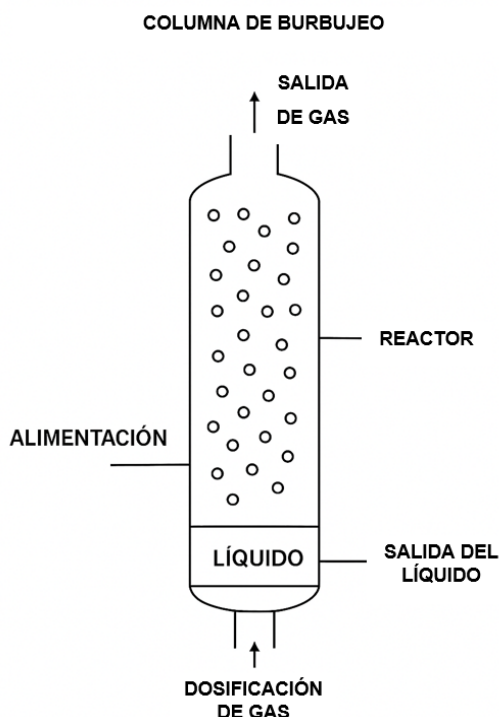


Figura 3. Partes de una columna de burbujeo.

El lecho de fluidización es la operación que convierte las partículas sólidas en un estado similar al de un fluido en suspensión cuando se hace pasar un gas o líquido hacia arriba a través de ellas. A medida que aumenta la velocidad del flujo, las partículas pasan por diferentes estados: desde el lecho fijo, donde el fluido se mueve lentamente entre partículas estacionarias, hasta el lecho completamente fluidizado. En el lecho fluidizado particulado, las partículas se expanden suavemente sin grandes vacíos, mientras que en el lecho fluidizado agregativo, con velocidades más altas, se observan fenómenos como burbujeo y canalización de gas, sin una expansión uniforme (Kunii & Levenspiel, 1991).

El tubo Venturi (**ver figura 7**), es un dispositivo hidráulico que se basa en el principio de Bernoulli, el cual la presión de un fluido disminuye al aumentar su velocidad en una sección angosta del conducto. Esta caída de presión genera una succión que puede utilizarse para introducir gases o reactivos en el flujo principal, lo que puede ayudar a mejorar la mezcla y la transferencia de masa en los sistemas líquido-gas (Mott, 2006). En

las aplicaciones de tratamientos de agua y procesos de oxidación avanzada, los inyectores Venturi han demostrado ser eficientes en la transferencia de ozono u otros oxidantes al agua. Por lo tanto, se incorpora en el experimento como estrategia para mejorar su rendimiento en la transferencia de masa (Oxidation Technologies, 2025).

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El proyecto de grado se iniciará con una revisión bibliográfica mediante un análisis bibliométrico. Esto nos permitirá estudiar y analizar la actividad científica, y entender mejor la dinámica de investigación. De esta manera, podremos tomar decisiones informadas relacionadas con el trabajo que vamos a realizar. Se realizará el montaje del equipo, en esta etapa, montaremos la columna de flotación. Empezaremos conectando el tanque de recirculación a la bomba. Luego, uniremos la bomba con la columna de flotación, y finalmente conectaremos la columna de flotación de vuelta al tanque de recirculación.

Una vez que todo esté montado, procederemos con la puesta en marcha de la columna de flotación. Luego se determinará la cantidad adecuada de catalizador para mantener un lecho fluidizado en el prototipo de la columna de flotación, para esto será necesario revisar los rangos de concentración óptimos de dióxido de titanio (TiO_2) en sistemas de lecho fluidizado para el tratamiento de aguas, basándonos en la literatura.

También determinaremos las condiciones hidrodinámicas adecuadas para lograr la mayor uniformidad del catalizador suspendido en el lecho fluidizado. Para ello, realizaremos un análisis fotográfico de la dispersión de partículas de catalizador en el cuerpo de la columna. Se establecerán los rangos de flujo de agua y la dosificación de ozono necesarios para el proceso y se busca la carga de catalizador que permita una operación estable del reactor catalítico, asegurando que las partículas de catalizador permanezcan suspendidas durante la ozonización catalítica.

Se realizará un diseño experimental factorial 2^n para determinar la concentración y el flujo de ozono adecuado para el tratamiento de Ibuprofeno, monitoreamos parámetros relevantes en el agua, como la concentración de contaminantes orgánicos e inorgánicos antes y después del tratamiento, el consumo de ozono y la actividad catalítica del TiO_2 .

Se hará un análisis de resultados donde evaluaremos la eficiencia de la degradación de los contaminantes en función de las condiciones operativas experimentadas. Estudiaremos la influencia de la carga de catalizador, el caudal de agua y la dosis de ozono en la degradación de contaminantes presentes en el agua. Finalmente, identificaremos los hallazgos clave del estudio, incluyendo los parámetros operativos que influyen en la eficiencia de degradación de contaminantes, también se identificará posibles limitaciones del proceso y se propondrán estrategias para su optimización y mayor eficacia.

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

Para el montaje del sistema de flotación se utilizó un carrito de acero galvanizado el cual se adecuo para que sirviera como soporte y albergar los componentes necesarios para el funcionamiento de la columna. El sistema consta de un tubo acrílico transparente con unas dimensiones de 195 cm de alto y 4,5 cm de diámetro teniendo una capacidad de 3,1 litros de agua, como tanque de almacenamiento se utilizó un bidón plástico de 30 litros, una bomba centrífuga pedrollo CPM 600 de $\frac{1}{2}$ HP de potencia para el transporte en vertical del agua a través de la columna, tubería PVC de pulgada fueron las utilizadas para las respectivas conexiones entre el tanque de almacenamiento a la bomba y de la bomba al fondo de la columna, tubería de $\frac{1}{2}$ pulgada se utilizó para la recirculación entre la cima y el tanque de almacenamiento. La conexión entre el tubo acrílico y el carrito se utilizaron empaques plásticos y tornillería tanto en la parte inferior como en la superior para evitar fugas, además de bridas de acero para su anclaje a un lugar rígido evitando movimientos indeseados.

Posteriormente se procede a realizar las respectivas conexiones para la corriente de ozono que se le va a aplicar a la columna, para ello se adapta en el centro del empaque inferior (fondo de la columna) una línea con un tubo de aluminio. En la parte final de la línea se agrega un aireador con el propósito de generar burbujas y aumentar la turbulencia en el sistema, para así garantizar una distribución homogénea en toda la columna. Esta línea está conectada por manguera plástica entre el fondo de la columna y el equipo generador de ozono, también se requiere una conexión de agua para el sistema de refrigeración del equipo por medio de un intercambiador de calor y así garantizar el correcto funcionamiento del equipo en los intervalos de tiempo designados en el diseño

experimental, además fue necesario una bomba pequeña de $\frac{1}{2}$ caballo para administrar la corriente de refrigeración entre el tanque de almacenamiento y el ozonizador.

Teniendo el montaje terminado se procede a realizar la puesta en marcha de todo el sistema para detectar fugas y corregir algún inconveniente que se presente en el equipo. Para establecer los rangos de flujo y dosificación de ozono y asegurar la estabilidad del sistema fue necesario instalar en medio de las conexiones de tubería un caudalímetro para monitorear la cantidad de agua en litro por minuto y una válvula de compuerta para modificar el caudal, en la corriente de ozono también fue necesario adaptar una válvula antirretorno por motivos de seguridad del equipo generador de ozono, además de diferentes válvulas plásticas que cumplían la labor de liberar presión en la línea de ozono ya que el equipo no es de trabajo continuo.

Teniendo el sistema listo para su correcto funcionamiento se procede a la preparación del catalizador, el cual consiste en pellets cilíndricos de malla de acero los cuales fueron cortados en determinados tamaños. Se realiza una mezcla de pintura plástica, impermeabilizante y una cantidad de 3 gramos de dióxido de titanio, la solución se preparará con 70% de las dos primeras y 30 % en peso de TiO_2 , se proceda a aplicar con un pincel la mezcla al soporte en este caso la malla metálica y se distribuye la mezcla de manera uniforme evitando la formación de grumos y que se sature el material en la malla. El tiempo de secado fue de 48 horas a temperatura ambiente, inicialmente se trató de optimizar el tiempo de secado con ayuda de un horno, pero esto ocasionó que el material se vuelva quebradizo y no se adhiriera correctamente al soporte metálico.

3.2 CÁLCULOS HIDRÁULICOS

Se realiza el cálculo del número de Reynolds para saber el tipo de flujo con el que se está trabajando y así obtener el coeficiente de fricción para la obtención de las pérdidas de presión en la tubería, el número de Reynolds obtenido es mayor a 4000 por lo tanto el flujo es turbulento. Se busca información de la rugosidad relativa de tubería PVC y con la ayuda del diagrama de Moody y la ecuación de Colebrook-White se obtiene como resultado un coeficiente de fricción de $f = 0.0333$.

La pérdida total de presión será la suma de:

$$\Delta P_{Total} = \Delta P_{Fricción} + \Delta P_{Accesorios}$$

Se calcula las pérdidas de presión por fricción en el tramo de tubería, usando la fórmula de Darcy-Weisbach:

$$\Delta P_f = f \times \frac{L}{D} \times \frac{\rho V^2}{2}$$

$$\Delta P_f = 95.02 \text{ Pa}$$

Luego se calcula las pérdidas menores o accesorios en este caso para cuatro codos de 90° y una válvula de compuerta.

$$\Delta P_v = K \times \left(\frac{\rho V^2}{2} \right)$$

$$\Delta P_v = 414.4 \text{ Pa}$$

Finalmente se obtiene el valor de las pérdidas de presión total.

$$\Delta P_{Total} = 509.4 \text{ Pa}$$

Se utiliza la ecuación de continuidad para describir el comportamiento del fluido entre la tubería y la columna.

$$A_1 \times V_1 = A_2 \times V_2$$

$$V_2 = \frac{A_1 \times V_1}{A_2}$$

$$V_1 = 0.493 \frac{m}{s}$$

$$V_2 = 0.157 \frac{m}{s}$$

A continuación se muestra evidencia fotográfica de la distribución de los pellets en la columna presentando una buena distribución, esto con el fin de tener una estabilidad en todo el sistema.



Figura 4. Pellets en el fondo de la columna.



Figura 5. Distribución en el arranque del sistema.



Figura 6. Distribución de pellets al alcanzar la estabilidad.

3.3 EQUIPOS

3.3.1 Equipos principales

➤ **Bomba hidráulica**

- *Modelo:* PEDROLLO CPm 600.
- *Especificaciones técnicas:* Caudal máximo 10-80 L/min, motor de 0.5 HP y altura manométrica de 22 metros.
- *Función:* Garantizar la recirculación del agua dentro del sistema, garantizando la fluidización de los pellets de TiO_2 en el lecho.



Figura 7. Bomba hidráulica.

➤ **Ozonizador principal**

- *Modelo:* CT-AW40G
- *Especificaciones técnicas:* Generador de ozono por descarga con capacidad nominal de 30 g/h y potencia de 480W.
- *Función:* Producción del agente oxidante principal para el proceso de oxidación catalítica.

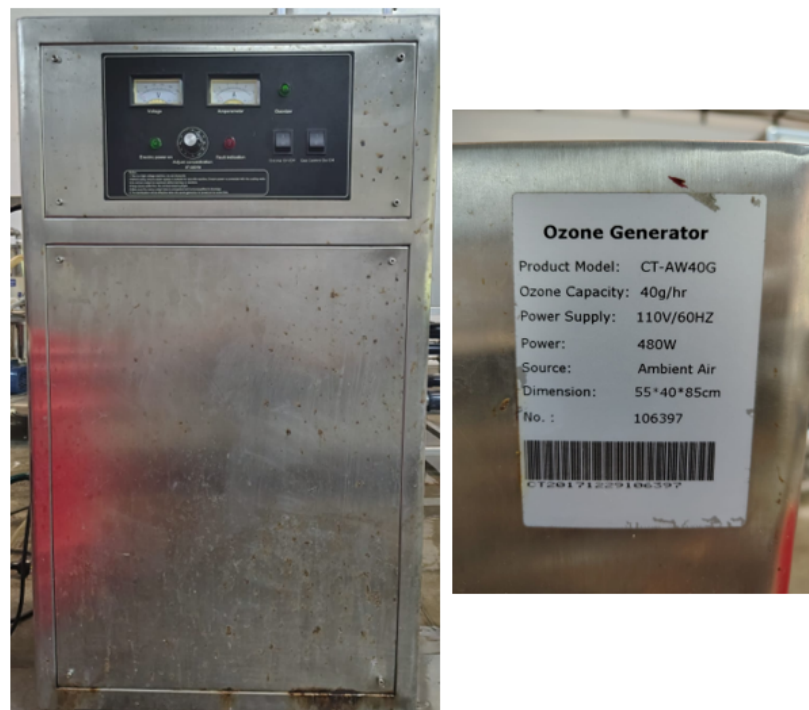


Figura 8. Generador de ozono principal.

➤ **Ozonizador secundario**

- *Modelo:* OZ-AN3G marca OzoneFac.
- *Especificaciones técnicas:* Generador de ozono portátil 3G con capacidad de generar 40 g/h de descarga nominal con una potencia de 70W.
- *Función:* Suministrar ozono mediante la presión de vacío que proporciona el tubo venturi.



Figura 9. Generador de ozono secundario.

➤ **Tanque de almacenamiento**

- *Especificaciones técnicas:* Tanque de polietileno con capacidad de 25 litros equipado con conexiones de entrada y salida.
- *Función:* Contener la solución acuosa con los contaminantes (cafeína, diclofenaco e ibuprofeno) durante el proceso de recirculación, actuando como reservorio del sistema.

➤ **Burbujeador**

- *Especificaciones técnicas:* Metálico de 10 mm de diametro con esponja negra en la parte superior
- *Función:* Introducir el ozono en forma de burbujas en la columna de reacción para augurar la dispersión del gas en el líquido.

➤ **Tubo de plástico industrial**

- *Especificaciones técnicas:* Tubo transparente de acrílico con 2 metros de altura y diámetro 4.5 cm con entrada y salida en sus extremos.
- *Función:* Contener la fase líquida y los pellets de TiO_2 en suspensión permitiendo el contacto gas-líquido durante el proceso de ozonización.

➤ **Carrito metálico**

- *Especificaciones técnicas:* Carro de acero inoxidable con bandeja arriba y abajo.
- *Función:* Montar la columna de flotación y todo el sistema de recirculación.

3.3.2 Accesorios y elementos del montaje

➤ **Tubo venturi**

- *Especificaciones técnicas:* Fabricado en plástico PVC, diámetro de media pulgada con entrada de inyección de gas.
- *Función:* Facilitar y mejorar la transferencia del ozono mediante succión de vacío.



Figura 10. Tubo venturi usado en el montaje.

➤ **Caudalimetro**

- *Especificaciones técnicas:* Medidor metálico $\frac{3}{4}$ de flujo digital GPI de turbina con pantalla electrónica.
- *Función:* Medir el flujo de caudal idóneo para la flotación del catalizador.

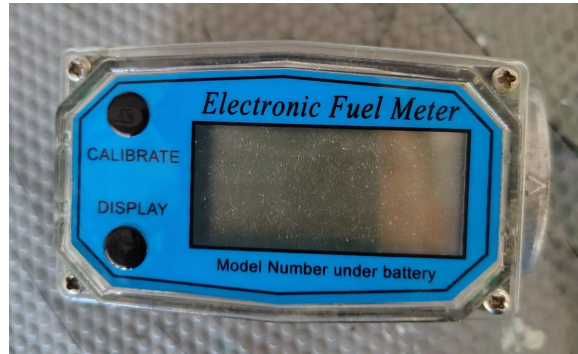


Figura 11. Caudalímetro digital.

➤ **Tubería del sistema de recirculación**

- *Especificaciones técnicas:* Tubería de PVC marca PAVCO con medidas de media pulgada y $\frac{3}{4}$ de pulgada.
- *Función:* Mantener la solución acuosa contaminada en recirculación.

➤ **Mangueras de transporte de aire**

- *Especificaciones técnicas:* Mangueras de plástico de 10 mm de diámetro interno.
- *Función:* Transporte del ozono gaseoso desde el generador hasta el burbujeador y el tubo venturi.

➤ **Válvula de alivio**

- *Especificaciones técnicas:* Válvula de aire de PVC doble acción.
- *Función:* Libera el gas acumulado en la tubería para prevenir el flujo de agua.

➤ **Empaques, tornillos y uniones universales**

- *Especificaciones técnicas:* Conexiones plásticas y metálicas resistentes al ozono y presión hidráulica.
- *Función:* Asegurar la hermeticidad de las conexiones y evitar fugas del líquido y gas.

➤ **Llave de globo**

- *Especificaciones técnicas:* Válvula metálica de $\frac{3}{4}$ de pulgada.
- *Función:* Regular el flujo del agua dentro del sistema.

➤ **Malla plástica**

- *Especificaciones técnicas:* Malla de polietileno porosa.
- *Función:* Retener los pellets de TiO_2 en la cima y en el fondo del lecho fluidizado evitando su arrastre con el flujo.

3.3.3 Materiales y catalizador

➤ **Pellets de TiO_2**

- *Especificaciones técnicas:* Pellet elaborados manualmente a partir de 3 gramos de dióxido de titanio a partir de una malla metálica pintados y sellados con pintura sellante anti hongo color blanco marca (MONTÓ) de diámetro de 1x1 cm.
- *Función:* Actuar como catalizador heterogéneo en el lecho fluidizado, favoreciendo la descomposición del ozono y generaciones de radicales hidroxilo en la oxidación de los contaminantes.



Figura 12. Pellets elaborados manualmente.

➤ **Cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$)**

- *Pureza:* $\geq 98\%$ (GC) en polvo
- *Marca:* SIGMA-ALDRICH
- *Función:* Usada como contaminante a una concentración de inicial de 20 ppm

➤ **Diclofenaco sódico ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$)**

- *Pureza:* $\geq 98\%$ (GC) en polvo
- *Marca:* SIGMA-ALDRICH
- *Función:* Usada como contaminante a una concentración de inicial de 20 ppm

➤ **Ibuprofeno sódico ($C_{13}H_{17}NaO_2$)**

- *Pureza:* $\geq 98\%$ (GC) en polvo
- *Marca:* SIGMA-ALDRICH
- *Función:* Usada como contaminante a una concentración de inicial de 15 ppm

➤ **Dióxido de titanio (TiO_2)**

- *Pureza:* $\geq 98\%$ (GC) en polvo
- *Marca:* SIGMA-ALDRICH
- *Función:* Usada en la elaboración de la fabricación de pellets para el catalizador heterogéneo.

➤ **Agua de la llave**

- Agua doméstica proveniente de la red de la Universidad del Valle, utilizada como matriz acuosa en los ensayos.

3.4 ANÁLISIS QUÍMICO

3.4.1 Naturaleza y reactividad de los contaminantes

Los contaminantes emergentes tienen comportamientos distintos frente a procesos de oxidación avanzada. La cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) por su estructura heterocíclica con átomos de nitrógeno y dobles enlaces puede verse afectada tanto a la ozonólisis directa como la oxidación por radicales hidroxilo ($-OH$). El diclofenaco sódico ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$) tiene anillos aromáticos clorados que confieren alta estabilidad química dificultando su oxidación con ozono molecular. El ibuprofeno sódico ($C_{13}H_{17}NaO_2$) que contiene un ácido arilpropiónico altamente recalcitrante y aparte su degradación hace parte principalmente a la acción de radicales ($-OH$) los cuales abundan en condiciones de pH neutro (Rosal et al., 2009; Ziyilan & Ince, 2011).

3.4.2 Reacción del ozono en el agua

El ozono en solución acuosa puede escoger dos rutas dependiendo de las condiciones expuestas. Una puede ser reacción directa con el ozono molecular, de forma selectiva o efectiva en compuestos con dobles enlaces o grupos activados. La segunda corresponde a la ruta indirecta, donde el ozono se descompone en radicales ($-OH$) los cuales son altamente reactivos y no selectivos. Además, la segunda ruta es más favorecida en condiciones alcalinas donde el pH sea mayor a 8. (Andreozzi et al., 1999; von Gunten, 2003).

3.4.3 Reacción del catalizador

El catalizador dióxido de titanio (TiO_2) actúa como catalizador heterogéneo lo que promueve la descomposición del ozono y aumenta la formación de radicales ($-OH$) en la superficie del sólido. Además, se ve beneficiada la adsorción de los contaminantes, lo que incrementa la degradación local. No obstante el TiO_2 en pellets presenta menor área superficial activa en comparación con el polvo, reduciendo la eficiencia global (Sánchez-Polo et al., 2008).

3.4.4 Transferencia de masa gas-líquido

La baja transferencia del ozono en agua constituye una limitación en la operación, sin embargo, para mejorar esta transferencia es necesario favorecer la dispersión de burbujas y

el área interfacial. El uso de un tubo Venturi o burbujeadores de gas incrementa la turbulencia y genera microburbujas, mejorando la transferencia de masa; además, aumenta la disponibilidad de ozono disuelto para reaccionar (von Gunten, 2003).

3.4.5 Influencia del agua doméstica en el proceso

El uso de agua doméstica de la Universidad del Valle en la matriz experimental, introduce iones inorgánicos y materia orgánica natural, que puede afectar la ozonización, ya que los radicales libres (-OH) se pierden reaccionando con iones naturales del agua, en vez de degradar la cafeína, diclofenaco o ibuprofeno. Esto reduce la capacidad oxidante disponible para los contaminantes farmacéuticos, limitando la eficiencia global del proceso en comparación con ensayos realizados con agua destilada (Rizzo, 2011).

3.5 PROCEDIMIENTO

El procedimiento consta de tres etapas principales: preparación de la solución contaminada, montaje y operación del sistema de tratamiento con toma de muestras. Sin embargo antes del procedimiento se evaluó un diseño experimental de 2^3 con réplica para conocer las condiciones de operación.

3.5.1 Preparación de la solución

Para la preparación de la solución del efluente sintético, los compuestos farmacéuticos utilizados fueron: ibuprofeno (15ppm), cafeína (20ppm) y diclofenaco (20ppm). Cada compuesto fue pesado en balanza analítica y disuelto en un vaso de precipitado con agua del sistema de red pública para asegurar la homogeneidad y luego ser vertida esta solución en 18 litros de agua donde se almacenan en un balde.

3.5.2 Montaje y operación del sistema de tratamiento

El sistema consistió en una columna vertical de lecho fluidizado de 2 metros de alto, que se encontraba cargada de pellets de dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador de la reacción de oxidación, puesto en dos tipos de configuración: planos o cilíndricos.

Un generador de ozono con capacidad de 40g/h se suministró el oxidante al sistema a través de un difusor (burbujeador) ubicado dentro de la columna de flotación, trabajando dos condiciones de operación 50% o 80% de generación de ozono y otro ozonizador con menor potencia inyectando ozono mediante presión de vacío por el tubo venturi ubicado en la salida de la bomba hidráulica.

Durante cada ensayo, la solución contaminada fluye de manera continua y en reflujo, donde se encontraba en constante contacto con el lecho catalítico e inyección de ozono durante un tiempo total de 60 minutos. Se tomaron 5 muestras en intervalo de (0, 15, 30, 45 y 60 minutos).

3.5.3 Toma y análisis de muestras

Las 5 muestras fueron recolectadas y filtradas con nanofiltros de 0.45 µm donde se almacenaron en viales de 2mL para luego ser llevadas al instituto Tecnoparque - SENA en la ciudad de Cali donde se analizaron mediante la cromatografía líquida de ultra alta eficiencia (UHPLC-DAD). Se utilizó un detector de arreglo de diodos con longitudes de onda específicas para cada compuesto:

- 264 nm para ibuprofeno y diclofenaco
- 276 nm para cafeína

Por último se determinó el área bajo la curva de cada compuesto en función del tiempo que permitió calcular la concentración restante y estimar las eficiencias de degradación.

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En este análisis de resultados se presentan los hallazgos claves con el fin de la validación del sistema de ozonización catalítica en lecho fluidizado con TiO_2 de 3 gramos, un pH 7.5 y con el generador de ozono de 40g/h operando al 50% y 80%. Las concentraciones iniciales de los tres compuestos se determinaron por cromatografía líquida de alta presión (UHPLC) con un shimadzu LC-20AT y un detector de arreglo de diodos (DAD) para cuantificar la concentración de diclofenaco a una longitud de onda de 276 nm. Se utilizó acetonitrilo/ácido fórmico (10 µm, 70/30 v/v) como fase móvil a un caudal de 0,8 mL/min

en modo isocrático. Todas las inyecciones fueron de 20 μ L. Se utilizó la columna analítica C-18 (150 mm $\times$ 3,9 mm) desarrollada por Phenomenex:

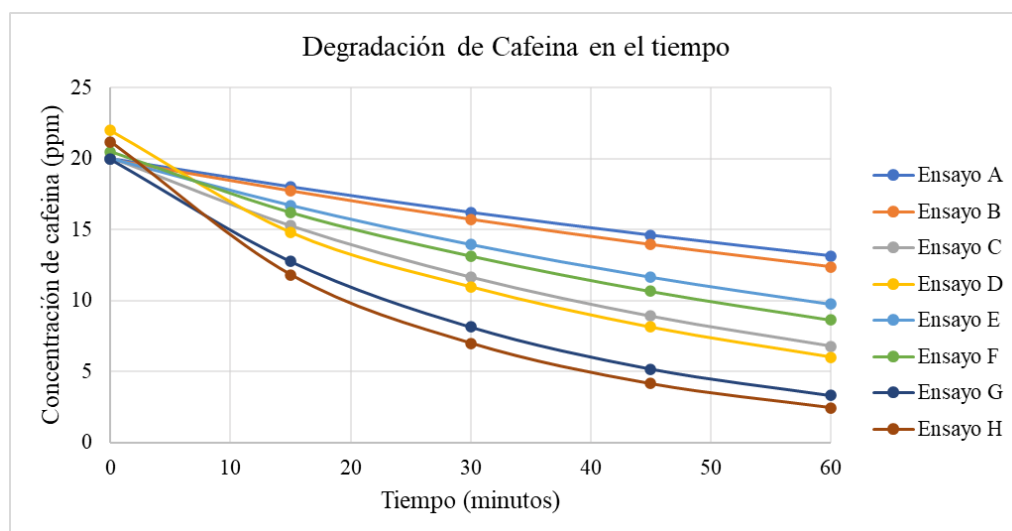
- Cafeína - 20 ppm: Longitud de onda (276 nm), tiempo de retención (1.523 min) y área (20.0009 mAU*min, punto inicial) en el cromatógrafo de UHPLC.
- Diclofenaco - 20 ppm: Longitud de onda (264 nm), tiempo de retención (2.613 min) y área (7.7796 mAU*min, punto inicial) en el cromatógrafo de UHPLC.
- Ibuprofeno - 15 ppm: Longitud de onda (264 nm), tiempo de retención (2.907 min) y área (10.5279 mAU*min, punto inicial) en el cromatógrafo de UHPLC.

4.1 DEGRADACIÓN DE CAFEÍNA

Tabla 2. Degradación de Cafeína

Capacidad de O ₃ (40 g/h)	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Degradación (%)
50 %	20.2	8.1	60%
80 %	20.8	7.4	65%

En la tabla 1 se observa un porcentaje de degradación de la cafeína mayor cuando se aumenta la dosificación de ozono, poniendo en evidencia la eficacia y una relación directa con el sistema de degradación con 65% con 80% de capacidad de ozono en contra del 60% cuando se dosifica con capacidad de 50%. Esto implica que el sistema de ozonización catalítica si está funcionando de acuerdo a lo esperado para este tipo de contaminante.



Gráfica 2. Degradación de Cafeína en diferentes condiciones de operación.

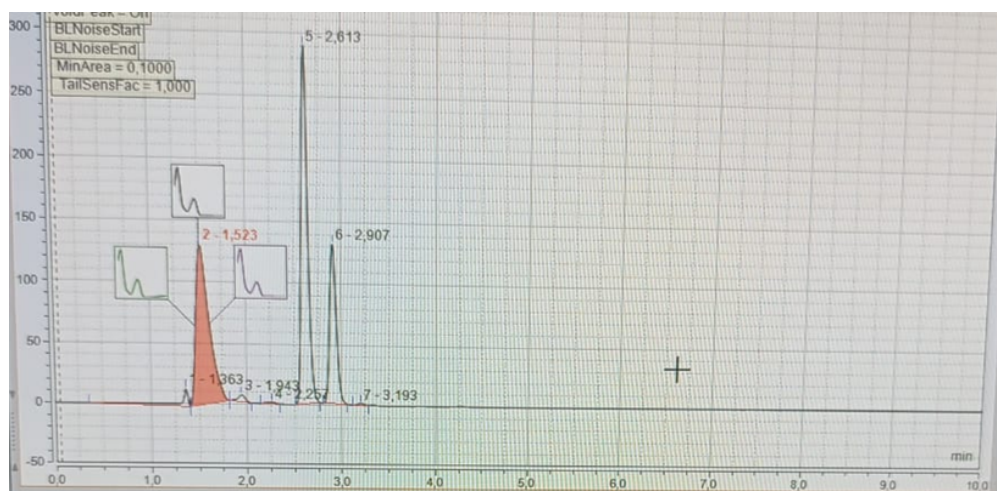


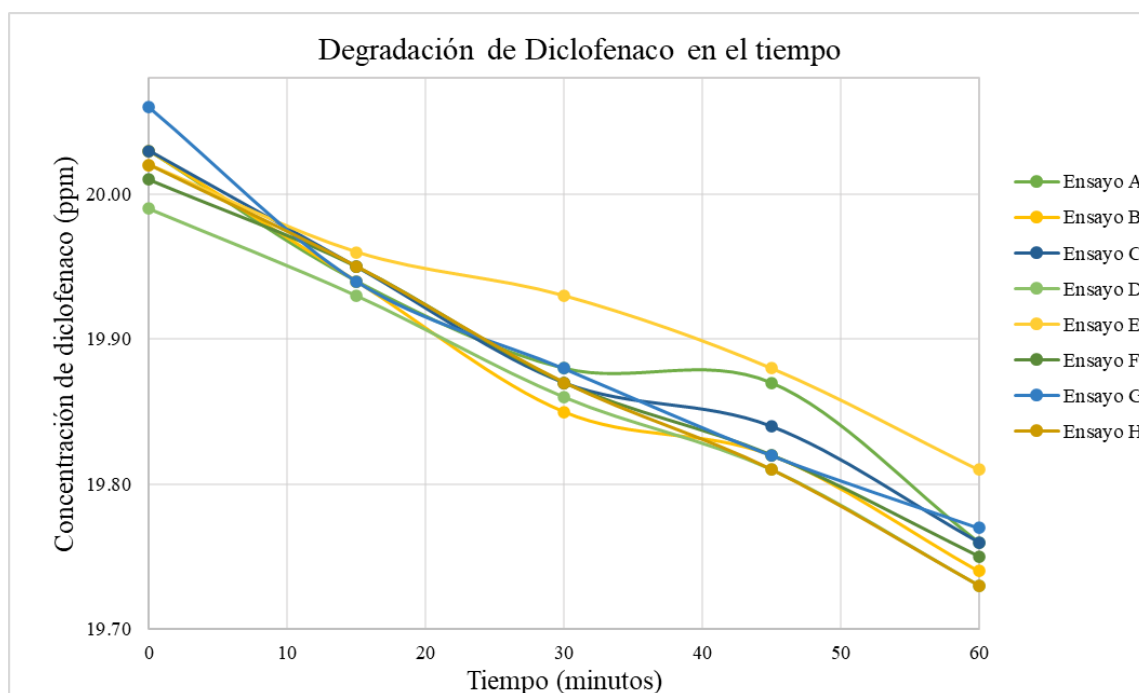
Figura 13. Fotografía de la interfaz del cromatógrafo UHPLC mostrando el cromatograma de Cafeína: Longitud de onda (276 nm), tiempo de retención (1.523 min) y área (20.0009 mAU*min).

4.2 DEGRADACIÓN DE DICLOFENACO

Tabla 3. Degradación de Diclofenaco

Capacidad de O ₃ (40 g/h)	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Degradación (%)
50 %	20.0	19.7	2.5
80 %	20.0	19.0	5.0

En los resultados de degradación de la tabla 2 no fueron los esperados, por lo que el diclofenaco muestra una degradación muy baja con el método validado (2.5% a 5%). Esto nos puede indicar, si bien, el diclofenaco no reacciona tan fácilmente con el agente oxidante (ozono) lo cual hace característico de un compuesto con una estructura química estable con anillos aromáticos y enlaces de difícil ruptura por oxidación o por otro lado el sistema del lecho fluidizado no es óptimo para la degradación del diclofenaco por sus condiciones de operación. Por lo tanto, puede requerir condiciones con mayor impacto (fotocatálisis, mayor pH, catalizador más reactivo, etc) para romper su estructura molecular.



Gráfica 3. Degradación de diclofenaco en diferentes condiciones de operación.

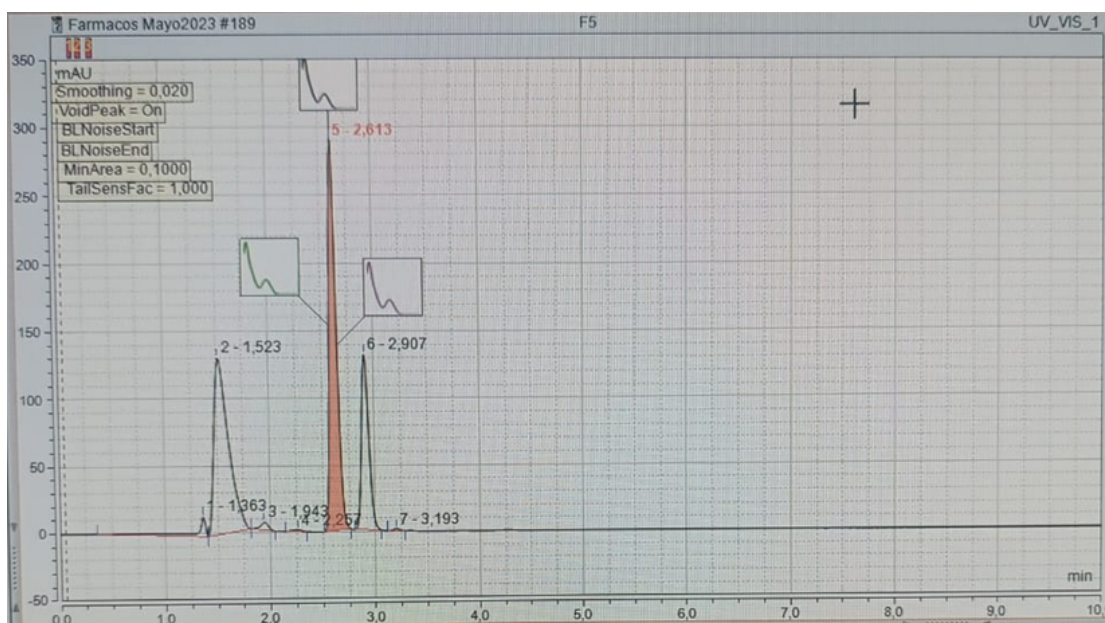


Figura 14. Fotografía de la interfaz del cromatógrafo UHPLC mostrando el cromatograma del Diclofenaco: Longitud de onda (264 nm), tiempo de retención (2.613 min) y área (7.7796 mAU*min).

4.3 DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO

El ibuprofeno no se evidencia reducción significativa en su concentración durante el tratamiento de dosificación (50% y 80%) ni el tiempo de exposición (60min), a pesar de contar con condiciones favorables como una generación continua de ozono, agitación hidrodinámica del lecho fluidizado y pellets de catalizador activo TiO_2 , el ibuprofeno se comportó altamente estable debido a su estructura química con anillos aromáticos y un grupo carboxílico poco reactivo en las condiciones de operación de nuestro sistema. Por lo tanto, se indica que el ibuprofeno no fue oxidado eficientemente por ozono molecular ni por radicales hidroxilo (-OH) generados en las condiciones del experimento. Se requiere condiciones más agresivas para su degradación como fotocatálisis, mayor tiempo de residencia, catalizadores más reactivos y aumento en niveles de pH.



Figura 15. Fotografía de la interfaz del cromatógrafo UHPLC mostrando el cromatograma del ibuprofeno: longitud de onda (264 nm), tiempo de retención (2.907 min) y área (10.5279 mAU*min).

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Se empleó cromatografía líquida de alta presión (UHPLC) con un shimadzu LC-20AT y un detector de arreglo de diodos (DAD) para cuantificar la concentración de diclofenaco a una longitud de onda de 264 nm. Se utilizó acetonitrilo/ácido fórmico (10 μ m, 70/30 v/v) como fase móvil a un caudal de 0,8 mL/min en modo isocrático. Todas las inyecciones fueron de 20 μ L. Se utilizó la columna analítica C-18 (150 mm $\times$ 3,9 mm) desarrollada por Phenomenex.

4.5 RESULTADOS GLOBALES

En la **tabla 4** se evidencia el contraste entre el comportamiento de los contaminantes frente a la ozonización catalítica en el lecho fluidizado. Mientras que el diclofenaco se mantuvo casi constante entre los valores de concentración (19.8 - 19.9 ppm) y el ibuprofeno no representó una degradación significativa, con valores muy cercanos a 15 ppm confirmando su permanencia en el agua contaminada. La cafeína mostró ser la más susceptible al proceso, con reducciones que oscilan entre 16 ppm (ensayo A) y 6 ppm (ensayo H). Esto indica que la eficiencia del sistema depende tanto de la eficiencia del sistema como la estructura química del contaminante y las condiciones de operación, observándose que a

mayores a mayores capacidades de ozono favorecen la degradación. Así mismo los datos sugieren que la morfología de los pellets de TiO_2 influyó en la eliminación de cafeína, siendo los pellets planos ligeramente más efectivos que los cilindros al proporcionar una mayor superficie de contacto y mejor dispersión en el lecho fluidizado, sin embargo, no fue un factor determinante para la degradación del ibuprofeno y diclofenaco.

Tabla 4. Resultados globales

Ensayo	Condiciones	Diclofenaco Área (mAU·min)	Diclofenaco (ppm)	Cafeína Área (mAU·min)	Cafeína (ppm)	Ibuprofeno Área (mAU·min)	Ibuprofeno (ppm)
A	30 cat, 50 oz, cilindros	7.70	19.95	16.00	16.00	10.53	15.11
E	30 cat, 50 oz, planos	7.70	19.94	13.00	13.00	10.53	14.88
B	30 cat, 80 oz, cilindros	7.69	19.84	15.50	15.50	10.52	14.76
F	30 cat, 80 oz, planos	7.69	19.82	12.00	12.00	10.53	15.05
C	60 cat, 50 oz, cilindros	7.68	19.91	11.00	11.00	10.52	14.85
G	60 cat, 50 oz, planos	7.68	19.91	7.00	7.00	10.53	15.08
D	60 cat, 80 oz, cilindros	7.68	19.88	10.50	10.50	10.52	14.84
H	60 cat, 80 oz, planos	7.68	19.85	6.00	6.00	10.53	15.0

- **Diclofenaco:** degradación muy baja ($20 \rightarrow 19.8$ ppm), área proporcional calculada con factor $7.7796/20$.
- **Cafeína:** degradación variable según soporte y dosis de catalizador (ej. $16 \rightarrow 16.0$ ppm en A, $6 \rightarrow 6.0$ ppm en H), área con factor $20.0009/20$.
- **Ibuprofeno:** concentraciones prácticamente constantes (15 ppm) y $\text{área} \approx 10.5279$ mAU·min para todos los ensayos.

Si bien los factores de conversión empleados (área/concentración) no son aceptables sin curvas de calibración o verificación de linealidad y recuperación, en este trabajo se asegura la trazabilidad analítica empleada mediante el equipo de UHPLC estandarizado, el cual fue operado por personal especializado con experiencia en cromatografía líquida, garantizando la correcta ejecución del método. Los análisis se realizaron en el laboratorio del TecnoParque SENA (ciudad de Cali), donde rutinariamente se analizan este tipo de proyectos bajo protocolos válidos. De esta manera, garantizamos la fiabilidad y consistencia dentro de las condiciones experimentales, lo que asegura su utilidad para evaluar comportamiento en la degradación de los contaminantes estudiados.

4.6 RESULTADOS DEL CATALIZADOR (TiO_2)

El uso de dióxido de titanio (TiO_2) en forma de pellets facilitó la operación del lecho fluidizado, ya que evitó desperdicios reutilizando los pellets. Sin embargo, esta configuración demostró una reducción significativa en la superficie de contacto disponible, lo que limitó la generación de radicales hidroxilo y disminuyó la eficiencia catalítica frente a los contaminantes. Según Kim y Choi (2005), han reportado que los catalizadores de TiO_2 en polvo finamente dividido presentan una mayor superficie específica y mayor actividad en los sitios activos expuestos que las formas geométricas adheridas a pellets. En consecuencia al usar TiO_2 en pellets como en este trabajo, se espera que la eficiencia también esté comprometida respecto a catalizadores más finos, debido a una menor superficie específica disponible.

5. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA

La materia prima usada en el experimento de estudio hace parte de compuestos sintéticos que hacen parte del laboratorio de “Procesos avanzados de oxidación” de la Universidad del Valle, los cuales se usaron tres compuestos farmacéuticos considerados contaminantes emergentes: ibuprofeno, cafeína y diclofenaco. Estos compuestos se seleccionaron por su alta frecuencia de detección en aguas residuales domésticas, hospitalarias e industriales y su persistencia frente a tratamientos convencionales.

➤ Solución de Cafeína

Concentración inicial: 20 ppm

Longitud de onda de detección (UHPLC-DAD): 276 nm

Tiempo de retención cromatográfico: 1.523 min

Área de señal inicial: 20.0009 mAU·min

➤ Solución de Diclofenaco

Concentración inicial: 20 ppm

Longitud de onda de detección: 264 nm

Tiempo de retención: 2.613 min

Área de señal inicial: 7.7796 mAU·min

➤ Solución de Ibuprofeno

Concentración inicial: 15 ppm

Longitud de onda de detección: 264 nm

Tiempo de retención: 2.907 min

Área de señal inicial: 10.5279 mAU·min

La solución contaminada fue preparada disolviendo las cantidades que corresponden para ser disueltas en 18 litros de agua potable proveniente del sistema público de abastecimiento (en la ciudad de Cali) donde se mantuvo un pH neutro de 7.5 en los ensayos para garantizar las condiciones de operación. Las concentraciones fueron validadas mediante

cromatografía líquida de ultra alta eficiencia con detector de arreglo de diodos (UHPLC-DAD), lo cual permitió monitorear cuantitativamente la degradación de cada compuesto.

➤ **Agua**

Se utilizó 18 litros de agua potable proveniente del sistema público (ciudad de Cali), como medio líquido para disolver los contaminantes, representando el flujo base del sistema. Esta se considera parte esencial de la materia prima, ya que es el solvente tratado.

➤ **Ozono**

El ozono gaseoso (O_3) fue generado a partir de un generador con capacidad de 40 g/h con voltaje entre 120V y 130V (equipo de la planta piloto), utilizado a dos niveles operativos: 50 % y 80 % de capacidad. Es el agente oxidante principal del proceso, responsable de la degradación directa de los contaminantes a partir de la oxidación avanzada.

➤ **Catalizador: Dióxido de titanio (TiO_2)**

Se utilizó malla de acero galvanizado en forma de pellets planos y cilíndricos con recubrimiento de TiO_2 con pintura antihongo y humedad con pintura plástica cubriente y lavable marca MONTÓ, con una masa promedio de 3 gramos de TiO_2 por ensayo a mayor capacidad (60 pellet). Aunque no se consume por el recubrimiento del sellante, cumple una función catalítica gracias al contacto directo en su movimiento flotante generando así especies reactivas ($-OH$) a partir del ozono, mejorando la eficiencia del proceso.

6. ENSAYOS PRELIMINARES

En ensayos preeliminares se evaluó la ejecución del procedimiento establecido, donde se examinó y verificó posibles montajes de la tubería sin fugas, con el fin de recircular el sistema y minimizar pérdidas de carga. Se ajustó el volumen de agua requerido para mantener el sistema de equilibrio hidráulico, sin afectar el desempeño de la bomba y del mismo modo, asegurar un flujo constante donde se estableció la dispersión homogénea de los pellets de TiO_2 en el lecho, a su vez se introdujeron mallas circulares en la cima y alrededor del burbujeador para garantizar que se encuentren dentro del rango.

Se probó el sistema de inyección del ozono, evaluando su influencia en la dispersión de los pellets, se ensayaron diferentes flujos de gas ajustado mediante una válvula de control. Terminado el primer montaje se ajustó los parámetros constantes y variables se empezó con el procedimiento de muestreo de los ensayos como estaba previsto (analizar 5 muestras cada 15 minutos por 1 hora).

Para la preparación de las soluciones añadimos la cantidad de agua para el funcionamiento constante,, medimos los gramos exactos de soluto con la balanza analítica para luego mezclar en vasos de precipitado con agua para asegurar la homogeneidad dentro del tanque. Las muestras obtenidas se almacenaron en frascos de vidrio ámbar previamente rotulados y se conservaron en refrigeración (3 días aproximadamente) hasta su análisis mediante UHPLC-DAD guiado por un profesional en la medición y manejo con estos equipos. Los resultados obtenidos en esta etapa no fueron los esperados como se espera coincidir con la literatura, ya que no se evidenció ninguna degradación significativa de los contaminantes, por lo tanto, se decidió ajustar el montaje experimental.



Figura 16. Montaje de ensayos preliminares.

7. ENSAYOS FINALES

El segundo montaje consistió en aumentar la dosificación de ozono, aunque no se utilizó, la consideramos ya que no era toda la potencia del equipo, por lo tanto, se comprobó con un medidor de ozono que el poder oxidativo era alto, suficiente para oxidar el agua del tanque, por lo que se identificó que el tiempo de retención en el burbujeador era reducido, por lo que limita la transferencia de masa gas-líquido. No fue posible tampoco ajustar un flujo menor de la bomba ya que esto impediría la adecuación de fluidización de los pellets de TiO_2 , que pasarían a estar en suspensión.

Ante esta limitación, decidimos usar un tubo venturi de material plástico a la salida de la bomba, al cual se acopló a un sistema alternativo de inyección de ozono, con un equipo diferente al inicial pero eficiente para nuestras mediciones y ahora con ayuda de succión de la presión de vacío se logra aumentar la turbulencia, dispersión del gas-líquido y burbujas pequeñas que aumentan el área de contacto, aumentando de esta forma el área interfacial, por lo tanto, la transferencia de masa.

Se realizó de nuevo el procedimiento de muestreo para luego ser llevadas al equipo de medición UHPLC-DAD. Los resultados obtenidos fueron muy despreciables en la disminución de concentración para el ibuprofeno y diclofenaco, aunque la cafeína se evidenció una disminución en su concentración un poco más significativa. No obstante, los resultados obtenidos fueron inferiores a los esperados en comparación con los datos de referencia de la literatura, comprobando que si bien, la modificación mejoró el desempeño del sistema, persisten limitaciones en la degradación de compuestos recalcitrantes.



Figura 17. Montaje de ensayos finales.

8. CONCLUSIONES

En el presente desarrollo experimental nos permitió validar un sistema de lecho fluidizado en la ozonización catalítica empleando TiO_2 como catalizador para tratar la degradación de los compuestos farmacéuticos (ibuprofeno, cafeína y diclofenaco) en la solución acuosa. El montaje inicial evidenció limitaciones en la degradación, por lo que se propuso ajustes en el sistema del montaje experimental, incluyendo sistemas óptimos de dosificación de ozono en la incorporación de un tubo venturi y así mejorar la tasa de transferencia gas-líquido.

Los resultados demostraron una mayor susceptibilidad en el proceso para la cafeína, alcanzando reducciones parciales de concentración, mientras que el diclofenaco y el ibuprofeno se comportaron como compuestos recalcitrantes, con bajas eficiencias de degradación en las condiciones evaluadas (pH 7.5, 1 hora, 50-80% de capacidad del generador de ozono con diferente forma y carga de catalizador), lo que confirma las limitaciones del proceso frente a compuestos de mayor estabilidad molecular. Se puede concluir que si bien el sistema es funcional, su eficiencia lo condiciona la estructura química del contaminante como también, las limitaciones propias del catalizador en forma de pellets de TiO_2 , cuya menor superficie disponible y resistencias difusionales no permitieron la generación de especies oxidantes reactivas. Si bien la configuración en pellet aporta ventajas operativas en el manejo dentro del reactor, lo que representa una disminución en la eficiencia catalítica, por lo tanto, se tiene la necesidad de optimizar el tipo de catalizador o su morfología para futuros experimentos. Asimismo, la cantidad de ozono suministrado se podría identificar como un factor crítico para el rendimiento del sistema al condicionar la disponibilidad efectiva del oxidante en el medio acuoso.

En el sistema se tiene un tiempo de retención hidráulica (HRT) insuficiente, en el proceso de ozonización se requiere un tiempo de contacto mínimo entre el ozono y el agua para que se produzcan las reacciones de oxidación, si el caudal es muy alto, el agua pasara muy rapido y no habrá el suficiente tiempo para que el ozono reaccione. Además de que el ozono es un gas poco soluble en el agua y al tener una presión atmosférica en el sistema, el ozono inyectado es muy poco el que se disuelve y la mayor parte escapa sin reaccionar.

9. RECOMENDACIONES

- Considerar la implementación de un sistema de ozonización catalítica con procesos biológicos para aprovechar los subproductos productos generados, los cuales suelen ser más biodegradables que los compuestos originales.
- Ampliar el tiempo de residencia del agua en el reactor, mediante una reducción controlada del caudal de recirculación haciendo pellets con diferente forma y así mejorar su dispersión, con el fin de mejorar el contacto gas-líquido-sólido.
- Analizar la carga o suministrar en partículas pequeñas como soluto y así optimizar el desempeño del catalizador de TiO_2 lo que podría traer una mayor capacidad oxidativa en la reacción del ozono.
- Incorporar un sistema de irradiación con UV para activar la fotocátalisis del TiO_2 , potenciando la formación de especies reactivas y aumentando la degradación de contaminantes persistentes como el diclofenaco e ibuprofeno.
- Evaluar una operación de pH alcalino, ya que a valores más básicos la reacción de descomposición del ozono en radicales hidroxilo es favorable, lo que podría incrementar la degradación del proceso.
- Suministrar mayores cantidades de ozono en el sistema, los cuales se consideren pertinentes para la oxidación.

10. REFERENCIAS

- Vertimientos y reúso de aguas residuales - Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2022, 18 enero). Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. <https://www.minambiente.gov.co/gestion-integral-del-recurso-hidrico/vertimientos-y-reuso-de-aguas-residuales/>.
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. Journal homepage, ELSEIVER. ScienceDirect. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part II - ScienceDirect
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., & Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. Science of the Total Environment, 416, 1–21. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater - ScienceDirect
- Dewil R, Mantzavinos D, Poullos I, Rodrigo MA (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. J Environ Manage. 2017;195(2):93-9.
- Geissen V, Mol H, Klumpp E, Umlauf G, Nadal M, Ploeg M van der (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. Int Soil Water Conserv Res. 2015;3(1):57-65. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management - ScienceDirect
- Calderon D., (2000). El ozono como molécula reactiva. Concepto actual. VOL. 14 No. 2; Perinatol Reprod Hum 2000; 14, 115-123. ip002f.pdf (medigraphic.com).
- Pinos V., (2020) .Nueva planta de tratamiento requiere para el 2020. Cápsula | Procesos de Oxidación Avanzada (ucuenca.edu.ec). último acceso: 19/05/2024.
- Forero J., Ortiz O., Rios F., (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales de refinería. Ciencia Tecnología y Futuro - Vol. 3 Núm 1, 100.
- Kantarci, N., Borak, F., & Ulgen, K. O. (2005). Bubble column reactors. *Process Biochemistry*, 40(7), 2263-2283. Bubble column reactors - ScienceDirect
- Gavrilescu, M., & Tudose, R. Z. (2018). Two-phase bubble columns: A comprehensive review. *ChemEngineering*, 2(2), 13. Two-Phase Bubble Columns: A Comprehensive Review
- Ventura, A. (2014). Degradación de compuestos farmacéuticos mediante ozonización catalítica. Revista Internacional de Química Ambiental, 12(3), 123-135.

- Alonso, J. M. Q., & Merino, A. A. (2015). Tratamientos avanzados para la eliminación de fármacos en aguas Revista de Salud Ambiental, 15, 18–21. <https://www.semanticscholar.org/paper/Tratamientos-avanzados-para-la-eliminaci%C3%B3n-de-enAlonso-Quero-Pastor/82810e82cb5afeceb243736b7749faf2c85005d> d. último acceso: 19/05/2024.
- Pinos V., (2020) .Nueva planta de tratamiento requiere para el 2020. Cápsula | Procesos de Oxidación Avanzada (ucuenca.edu.ec). último acceso: 19/05/2024.
- Khataee A.& Mansoori GA. (2011). Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. World Scientific Publishing Co. London, SG.
- Chen X.& Selloni A. (2014) Introduction: titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. Chem. Rev., 114, 9281-9282.
- Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann DW. (2014). Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. Chem. Rev., 114, 9919-9986.
- Finch, J. & Dobby, G. S. (1990). Column Flotation. Pergamon Press. Oxford.
- Kunii, D.& Levenspiel, O. (1991). Fluidization Engineering. Butterworth-Heinemann. First edition. Chapter 1.
- Wen, G., Wu, H., Guo, X., Gao, Y., Zhang, C., & Zhang, W. (2024). Tendencias mundiales de la investigación en aguas residuales farmacéuticas desde 1990 hasta 2023 mediante análisis bibliométrico. Desalinización y Tratamiento de Aguas, 318, 100386.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M.Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Los productos farmacéuticos como contaminantes emergentes y su eliminación del agua. Una revisión. Quimiosfera.
- Santos, L., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 45-95.
- Garrido, I., Fengirio, M., Flores, P., Fenoll, J. (2024). Revista de Fotoquímica y Fotobiología A: Química. Degradación de contaminantes farmacéuticos en diferentes suelos mediante tratamiento fotocatalítico bajo radiación solar. Volumen 454, 1 de septiembre de 2024.
- Wang J, Chen H. (2020). Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science Total Environ.* 2020;704:135249. New

perspectives for Advanced Oxidation Processes - ScienceDirect. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective - ScienceDirect

- Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl Catal B Environ.* 2003;46(4):639–69. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment - ScienceDirect.
- Nawrocki J. Catalytic ozonation in water - controversies and questions. Discussion paper. *Appl Catal B Environ.* 2013;142–143:465–71. Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper - ScienceDirect.
- Gestión Páginas Web Grupo de Investigación Gaox. (s/f). - *Grupo de Investigación en Procesos Avanzados para Tratamientos Biológicos y Químicos - GAOX / Universidad del Valle / Cali, Colombia.* Edu.co. Recuperado el 11 de septiembre de 2025, de <http://gaox.univalle.edu.co/>
- Jiménez-Bambague, Eliana & Florez-Castillo, Juan & Gómez Angulo, Rosa & Morales-Acosta, Paola & Peña-Salamanca, Enrique & Machuca-Martínez, Fiderman & Madera, Carlos. (2021). Cell growth and removal capacity of ibuprofen and diclofenac by *Parachlorella kessleri* at bench scale. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.*
- Jiménez-Bambague EM, Madera-Parra CA, Ortiz-Escobar AC, Morales-Acosta PA, Peña-Salamanca EJ, Machuca-Martínez F. High-rate algal pond for removal of pharmaceutical compounds from urban domestic wastewater under tropical conditions. Case study: Santiago de Cali, Colombia. *Water Sci Technol.* 2020 Sep;82(6):1031-1043.
- Organización de consumidores y Usuarios. (2023, 21 de diciembre). Medicamentos con cafeína: ¿por qué la contienen? OCU. <https://www.ocu.org/salud/medicamentos/noticias/medicamentos-cafeina>
- Dafouz Ramirez, R. & Valcarcel Rivera, Y. (2016). Cafeína como contaminante ambiental, Grupo de Investigación y Docencia en Toxicología Ambiental y Evaluación de Riesgos. Facultad de ciencias y salud. Redalyc.Cafeína como contaminante ambiental
- Mott, R. L. (2006). *Mecánica de fluidos* (6. ed.). Pearson Education. 460-500. Cap. 10.

- Oxidation Technologies. (s. f.). *Dissolve ozone into water with a Venturi injector*. Recuperado el 22 de junio de 2025, de <https://www.oxidationtech.com/blog/dissolve-ozone-into-water-with-venturi-injector/>
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Aguera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2009). Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere*, 74(6), 825–831. Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation - ScienceDirect
- Ziylan, A., & Ince, N. H. (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1–3), 24–36. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes - ScienceDirect
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1), 51–59. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery - ScienceDirect
- von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37(7), 1443–1467. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation - ScienceDirect
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Salhi, E., & von Gunten, U. (2008). Comparison of different advanced oxidation processes for the removal of caffeine from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(5), 593–600. Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from waters by using the ozone/carbon system - ScienceDirect
- Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45(15), 4311–4340. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment - ScienceDirect
- Tanaka, T., Tsuzuki, K., & Takagi, T. (2001). Chemical oxidation of organic matter in secondary-treated municipal wastewater by using methods involving ozone,

ultraviolet radiation and TiO₂ catalyst. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 43(10), 295–302.

- Li, L., Zhu, W., Zhang, P., Zhang, Q., & Zhang, Z. (2006). TiO₂/UV/O₃-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2–3), 145–149.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Tosato, M. L., Pramauro, E., & Zerbini, O. (1990). Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science & Technology*, 24(10), 1559–1565.
- Aguinaco, A., Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., & Oropesa, A. (2012). Photocatalytic ozonation to remove the pharmaceutical diclofenac from water: Influence of variables. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 189–190, 275–282.
- Kim, H.-C., & Choi, W. (2005). *Role of morphology and surface characteristics of TiO₂ photocatalysts in the degradation of contaminants*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 174(2–3), 111–119.

ANEXOS

Tabla anexo 1. Resultados globales con réplica en diferentes tiempos y condiciones de operación.

Ensayo	Réplica	Tiempo (min)	Diclofenaco Área (mAU·min)	Diclofenaco (ppm)	Cafeína Área (mAU·min)	Cafeína (ppm)	Ibuprofeno Área (mAU·min)	Ibuprofeno (ppm)
A	1	0	7.78	20.03	20.01	20.01	10.54	15.1
A	1	15	7.76	19.94	18.02	18.02	10.54	15.1
A	1	30	7.73	19.88	16.21	16.21	10.54	15.1
A	1	45	7.72	19.87	14.60	14.6	10.54	15.1
A	1	60	7.69	19.76	13.14	13.14	10.534	15.1
A	2	0	7.78	20.01	20.2	20.2	10.54	15.1
A	2	15	7.76	19.93	18.01	18.01	10.54	15.1
A	2	30	7.74	19.89	16.83	16.83	10.54	15.1
A	2	45	7.72	19.87	14.55	14.55	10.54	15.1
A	2	60	7.68	19.75	13.01	13.01	10.54	15.1
E	1	0	7.78	20.02	20.0	20.01	10.52	14.8
E	1	15	7.77	19.96	16.71	16.71	10.52	14.8
E	1	30	7.75	19.93	13.95	13.95	10.52	14.8
E	1	45	7.73	19.88	11.65	11.65	10.52	14.8
E	1	60	7.69	19.81	9.74	9.74	10.52	14.8
E	2	0	7.79	20.04	20.1	20.1	10.53	15
E	2	15	7.76	19.94	16.26	16.26	10.53	15
E	2	30	7.73	19.88	13.52	13.52	10.53	15
E	2	45	7.70	19.82	11.13	11.13	10.53	15

E	2	60	7.67	19.76	9.06	9.06	10.53	15
B	1	0	7.78	19.99	19.95	19.95	10.53	14.9
B	1	15	7.76	19.94	17.74	17.74	10.53	14.9
B	1	30	7.72	19.87	15.73	15.73	10.53	14.9
B	1	45	7.69	19.81	13.95	13.95	10.53	14.9
B	1	60	7.66	19.74	12.38	12.38	10.53	14.9
B	2	0	7.79	20.03	20.1	20.1	10.54	15.05
B	2	15	7.76	19.94	17.89	17.89	10.54	15.05
B	2	30	7.71	19.85	15.63	15.63	10.54	15.05
B	2	45	7.70	19.82	13.28	13.28	10.54	15.05
B	2	60	7.66	19.74	12.24	12.34	10.54	15.05
F	1	0	7.78	20.01	20.5	20.5	10.53	14.9
F	1	15	7.76	19.95	16.21	16.21	10.53	14.9
F	1	30	7.72	19.87	13.14	13.14	10.53	14.9
F	1	45	7.70	19.82	10.65	10.65	10.53	14.9
F	1	60	7.68	19.75	8.63	8.63	10.53	14.9
F	2	0	7.79	20.01	21.0	21.0	10.54	15.1
F	2	15	7.76	19.94	17.12	17.12	10.54	15.1
F	2	30	7.72	19.87	12.96	12.96	10.54	15.1
F	2	45	7.70	19.83	10.21	10.21	10.54	15.1
F	2	60	7.66	19.73	9.02	9.02	10.54	15.1
C	1	0	7.79	20.03	20.08	20.08	10.52	14.8
C	1	15	7.76	19.95	15.27	15.27	10.52	14.8
C	1	30	7.72	19.87	11.65	11.65	10.52	14.8

C	1	45	7.70	19.84	8.90	8.90	10.52	14.8
C	1	60	7.67	19.76	6.79	6.79	10.52	14.8
C	2	0	7.78	20.02	20.1	20.1	10.51	14.7
C	2	15	7.76	19.95	15.03	15.03	10.51	14.7
C	2	30	7.73	19.88	12.10	12.10	10.51	14.7
C	2	45	7.70	19.82	9.25	9.25	10.51	14.7
C	2	60	7.67	19.76	6.31	6.31	10.51	14.7
G	1	0	7.79	20.06	19.95	19.95	10.55	15.2
G	1	15	7.76	19.94	12.75	12.75	10.55	15.2
G	1	30	7.73	19.88	8.13	8.13	10.55	15.2
G	1	45	7.70	19.82	5.18	5.18	10.55	15.2
G	1	60	7.67	19.77	3.31	3.31	10.55	15.2
G	2	0	7.78	20.01	21.0	21.0	10.54	15.1
G	2	15	7.76	19.95	12.31	12.31	10.54	15.1
G	2	30	7.72	19.87	7.97	7.97	10.54	15.1
G	2	45	7.70	19.83	4.98	4.98	10.54	15.1
G	2	60	7.67	19.77	3.54	3.55	10.54	15.1
D	1	0	7.78	19.99	22.0	22.0	10.53	14.9
D	1	15	7.75	19.93	14.82	14.82	10.53	14.9
D	1	30	7.72	19.86	10.98	10.98	10.53	14.9
D	1	45	7.69	19.81	8.13	8.13	10.53	14.9
D	1	60	7.66	19.73	6.02	6.02	10.53	14.9
D	2	0	7.78	20.01	21.8	21.8	10.51	14.7
D	2	15	7.76	19.94	15.2	15.20	10.51	14.7

D	2	30	7.71	19.85	11.17	11.17	10.51	14.7
D	2	45	7.69	19.80	7.96	7.96	10.51	14.7
D	2	60	7.66	19.72	5.94	5.94	10.51	14.7
H	1	0	7.78	20.02	21.2	21.2	10.53	15
H	1	15	7.76	19.95	11.83	11.83	10.53	15
H	1	30	7.72	19.87	7.0	7	10.53	15
H	1	45	7.69	19.81	4.14	4.14	10.53	15
H	1	60	7.66	19.73	2.45	2.45	10.53	15
H	2	0	7.79	20.05	20.4	20.4	10.54	15.05
H	2	15	7.75	19.93	12.13	12.13	10.54	15.05
H	2	30	7.71	19.85	7.1	7.09	10.54	15.05
H	2	45	7.69	19.81	3.97	3.97	10.54	15.05
H	2	60	7.66	19.74	2.68	2.68	10.54	15.05