

EMPLEO DE HERRAMIENTAS CFD PARA EL MODELADO DE REACTORES REALES ESCALA PLANTA PILOTO APLICADOS A LA DEGRADACIÓN FOTO-FENTON DEL FÁRMACO PARACETAMOL

USE OF CFD TOOLS FOR MODELING REAL PILOT PLANT SCALE REACTORS APPLIED TO THE PHOTO-FENTON DEGRADATION OF THE PARACETAMOL

Leandro Conte^a, César Venier^b, Norberto Nigro^c y Orlando Alfano^a

^a*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC/CONICET) y Universidad Nacional del Litoral (UNL), 3000 Santa Fe, Argentina.*

^b*Instituto de Física de Rosario (IFIR/CONICET) y Universidad Nacional de Rosario (UNR), 2000, Santa Fe, Argentina.*

^c*Centro de Investigación de Métodos Computacionales (CIMEC/CONICET) y Universidad Nacional del Litoral (UNL), 3000 Santa Fe, Argentina.*

Palabras clave: OpenFOAM, foto-Fenton, Reactores Planta-Piloto, Paracetamol.

Resumen. En el presente trabajo, se presenta un estudio detallado asociado a la degradación foto-Fenton del fármaco Paracetamol (PCT) en un reactor planta piloto, empleando el modelado a través de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD). Específicamente, se desarrolló e implementó un modelo de emisión para una lámpara cilíndrica en la plataforma OpenFOAM(R), acoplado a un modelo de mezcla de reacción multicomponente para simular la evolución de las distintas especies reactivas en el reactor. Tras validar experimentalmente el modelo, se investigó la influencia de principales condiciones operativas, tales como estrategias de dosificación de agente oxidante (HP), el caudal de recirculación (Q_r) y la configuración de la lámpara empleada sobre la efectividad del sistema. Se demostró que el empleo de estrategias de dosificación del HP reduce significativamente los tiempos de reacción. Se observó que la tasa de degradación del PCT permanece invariable al incrementar Q_r , lo que permite operar el sistema con un caudal de recirculación inferior al utilizado en los experimentos. El modelo desarrollado facilita la identificación de las condiciones de reacción que maximizan la conversión de PCT, optimizando el uso de HP y disminuyendo el consumo de energía.

Keywords: OpenFOAM, Photo-Fenton, Pilot Plant Reactors, Paracetamol.

Abstract. In this work, a detailed study associated with the photo-Fenton degradation of the drug Paracetamol (PCT) in a pilot plant reactor is presented, using Computational Fluid Dynamics (CFD) modeling. Specifically, an emission model for a cylindrical lamp was developed and implemented in the OpenFOAM(R) platform, coupled to a multicomponent reaction mixture model to simulate the evolution of the different reactive species in the reactor. After experimentally validating the model, the influence of main operating conditions, such as oxidizing agent (HP) dosing strategies, recirculation flow rate (Q_r) and the lamp configuration used on the effectiveness of the system was investigated. It was shown that the use of HP dosing strategies significantly reduces reaction times. It was observed that the PCT degradation rate remains unchanged as Q_r increases, which allows the system to operate with a lower recirculation flow rate than that used in the experimental tests. The developed model facilitates the identification of reaction conditions that maximize PCT conversion, optimizing HP use and decreasing energy consumption.

1 INTRODUCCIÓN

La producción y el consumo de compuestos farmacéuticos ha aumentado mucho en los últimos años por el uso creciente de la población. Entre los fármacos más utilizados se encuentran los antibióticos, antipiréticos y analgésicos, siendo el paracetamol (PCT) el más común entre los analgésicos (Zhang et al., 2018). Estos compuestos farmacéuticos ingresan al medio ambiente por diversas vías, y son generados por efluentes urbanos e industriales que no tratan adecuadamente las plantas convencionales de depuración (Yang et al., 2018; Wee et al., 2019). Como resultado estos compuestos químicos no solo impactan negativamente los sistemas ecológicos acuáticos, sino que también se han detectado con frecuencia en aguas destinadas a consumo humano (Vo et al., 2019; Fisher and Curry, 2019). Es crucial el desarrollo de tecnologías de depuración confiables capaces de eliminar estas especies químicas refractarias antes de que se vuelvan al medio ambiente. Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se presentan como una alternativa eficaz y competitiva para lograr este objetivo (Gallego-Schmid et al., 2019). En particular, el proceso foto-Fenton (PFF) presenta ventajas operativas por sus altas eficiencias de remoción para estos contaminantes, y permite el uso del sol como fuente de energía (Conte et al., 2024).

Sin embargo, la implementación eficiente del PFF en reactores escala planta piloto requiere la resolución de modelos no ideales tipo múltiples componentes, que incluyan el cálculo de la distribución espacial de las especies reaccionantes y la evaluación del campo de radiación dentro del reactor. En este punto, la Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) cumple con estos requisitos y se puede utilizar como una herramienta potente y rentable para mejorar el diseño de los reactores y optimizar las condiciones de operaciones (Tong et al., 2020). Además, estas simulaciones pueden mejorar el rendimiento del sistema al maximizar la eficiencia y el rendimiento de la reacción, mientras minimizan el consumo de reactivos y energía en reactores a gran escala. Aunque existen estudios que analizan los PAOs mediante enfoques computacionales (Moreno-SanSegundo, et al., 2020), todavía se observa una falta de discusión en la literatura sobre el modelado del PFF utilizando reactores planta piloto que consideren explícitamente los efectos de la radiación mediante técnicas CFD.

Por lo tanto, el objetivo principal de esta investigación se centra en el desarrollo de un modelo CFD para el proceso de degradación foto-Fenton del PCT utilizando un fotorreactor anular planta piloto, que incluya la no uniformidad del campo de radiación y, por ende, de las especies reactivas involucradas en el proceso químico. El modelo se empleará para estudiar el comportamiento del sistema bajo diversas condiciones de operación, tales como condiciones de mezclas no perfectas, diferentes configuraciones de dosificación de reactivos y condiciones de radiación. Se presenta además el modelado completo del sistema y su malla, un conjunto de técnicas de pre y pos procesamiento, la pérdida de presión inducida (bomba hidráulica) y un método eficiente para promediar campos en diferentes secciones del dominio. Para este desarrollo, se emplea la plataforma de código abierto OpenFOAM(R) v7 (Weller et al., 1998), basada en el Método de Volumen Finito (FVM), para desarrollar un modelo tridimensional completo del sistema sobre la estructura general del solucionador reactingFoam. Este código tiene la capacidad de resolver un conjunto de ecuaciones de balance de especies junto con los balances transitorios de masa y momento. Sin embargo, aunque su desempeño en fenómenos de combustión está ampliamente documentado en la literatura (Song et al., 2020), se requiere una mayor discusión para su uso en otras aplicaciones, como reacciones isotérmicas en medio acuoso. Contrastados los resultados de las simulaciones CFD con los datos experimentales, el estudio se centrará en el estudio de la influencia de distintas condiciones operativas sobre la eficiencia del sistema. Cabe mencionar, que la combinación de técnicas CFD con mediciones experimentales,

representa una visión completa y exhaustiva de los fenómenos físicos y químicos involucrados en los procesos reaccionantes estudiados.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos de degradación (Fenton y foto-Fenton) se realizaron en un reactor anular concéntrico escala planta piloto (15 L, ver Figura 1). El dispositivo está compuesto por un tanque de almacenamiento (9 L), y un fotorreactor anular (dos cilindros concéntricos, 6 L) equipado con una lámpara actínica (Philips BL TL-DK 36W/10 1SL), presentando un volumen irradiado de 1.5 L (potencia total incidente $E=3.36 \times 10^{-4} \text{ E min}^{-1}$, 300-420 nm). El sistema está equipado con una bomba de recirculación, un medidor de flujo, un sensor de pH y un baño termostático. Mayores detalles del dispositivo de reacción pueden encontrarse en Audino et al. 2019. Para los estudios de degradación, se empleó una concentración de PCT de 40 mgL^{-1} . Se realizó un diseño de experimentos, empleando tres niveles de concentración para el agente oxidante (94.5 , 189 y 378 mgL^{-1}) y catalizador Fe^{+2} (5 , 7.5 y 10 mgL^{-1}). Durante los ensayos experimentales el pH y la temperatura se fijaron en 2.8 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Se pueden encontrar mayores detalles del dispositivo de reacción y las técnicas analíticas empleadas para el monitoreo de las especies reaccionantes (PCT, Fe^{+2} y FeTotal, HP) en Yamal-Turbay et al. 2015.

3 METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

Las simulaciones CFD fueron realizadas con el software de código abierto OpenFOAM(R) v7 (Weller et al., 1998), en particular utilizando una versión adaptada del solucionador *reactingFoam*. El código aborda las ecuaciones de balance de masa, momento y energía mediante el Método de Volumen Finito (FVM), y el acoplamiento entre ecuaciones se logra utilizando un algoritmo segregado de la familia SIMPLE (Patankar and Spalding, 1983). En el mismo proceso, se resuelve un balance de transporte de especies (uno para cada componente presente) donde el término de reacción de cada una de estas ecuaciones se resuelve por separado a partir de un sistema externo de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (EDO).

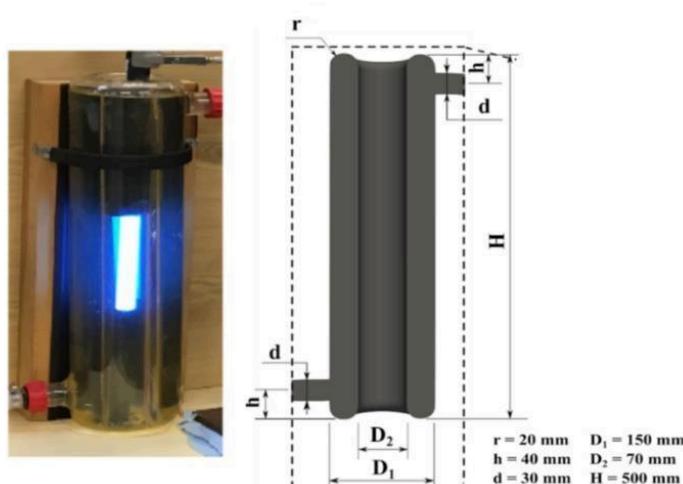


Figura 1: Fotografía del fotorreactor anular concéntrico y esquema de un corte vertical del mismo.

3.1 Ecuaciones de Balance

Para obtener la distribución espacial y temporal de la concentración de cada especie presente en la mezcla, se resuelve la forma discretizada (FVM) de los balances de masa y momento para la mezcla multicomponente. La viscosidad y densidad del agua líquida se utilizan para resolver estas ecuaciones, ya que es, con diferencia, el componente principal de la mezcla (>99%). La mezcla se modela como un medio homogéneo usando el conjunto de ecuaciones de balance en todo el dominio para obtener los campos de presión y velocidad y la concentración de cada especie para cada tiempo en cada punto del espacio. La propuesta es desacoplar el balance de masa y momento del balance de especies. De esta forma, primero se calcula el flujo para condiciones de estado estacionario. Luego, se obtiene la concentración de cada componente a partir de la resolución de las ecuaciones de balance de especies utilizando la velocidad y la presión obtenidas previamente. Esta manipulación se puede realizar sobre la base de que el flujo es principalmente estacionario según las observaciones experimentales.

La ecuación de transporte para cada especie en la mezcla está dada por la Ec. (1).

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{u} Y_i) = \vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} Y_i) + r_i \quad (1)$$

Siendo Y la fracción volumétrica de la especie i , u el campo de velocidad, D la difusividad de la especie i en la mezcla y r la fuente o sumidero de la especie i debido a reacciones químicas.

Para determinar la ecuación de velocidad de reacción (r_i) para cada una de las especies reactivas se consideraron las constantes cinéticas obtenidas de Audino et al., 2019. Las expresiones de velocidad de reacción obtenidas para cada una de las especies reactivas PCT, HP, Fe^{+2} , Fe^{+3} y radicales, consideran una velocidad de reacción térmica (Fenton) que ocurre en el volumen total del sistema y otra activada por irradiación (foto-Fenton) que ocurre en el volumen del líquido irradiado.

3.2 Modelo de Radiación

La evaluación del campo de radiación es crucial para un correcto diseño, análisis y optimización de fotorreactores. En concreto, al introducir la Tasa Volumétrica Local de Absorción de Fotones (LVRPA) en las expresiones cinéticas, se obtienen las ecuaciones de velocidad de las reacciones fotoquímicas.

Partiendo de la Ecuación de Transferencia Radiativa (RTE) (Cassano et al., 1995), y asumiendo: (i) condiciones de estado estable del campo de radiación, (ii) ninguna emisión de radiación y (iii) medio homogéneo (solo absorción de radiación), la LVRPA se puede calcular resolviendo la Ecuación (2).

$$e_{\lambda}^a(\vec{x}, t) = \kappa_{\lambda} \int_{\Omega} I_{\lambda}(\vec{x}, \vec{\Omega}, t) d\Omega \quad (2)$$

donde I es la intensidad de radiación espectral, Ω es el ángulo sólido, y κ el coeficiente de absorción volumétrico.

Existen varios enfoques para determinar la intensidad de la radiación, desde resolver la ecuación de transporte de radiación (RTE) completa hasta modelar I basándose en diferentes supuestos y simplificaciones. Las ventajas y desventajas de estos enfoques se han discutido en la literatura (Boyjoo et al., 2013). Para el sistema en estudio, los efectos de dispersión y emisión de radiación dentro del reactor son despreciables, lo que permite el uso directo de la solución analítica de la RTE. Teniendo en cuenta las hipótesis planteadas por Irazoqui et al., 1973 para una lámpara tubular con emisión superficial uniforme en el espacio e isótropa en todas las direcciones, la intensidad de radiación viene dada por la Ec.(3).

$$I_{\lambda}(\vec{x}, \theta, \phi, t) = \frac{\Gamma_{R,\lambda} P_{\lambda}}{2\pi^2 R_L L_L} \exp \left[- \int_{\bar{s}=s_R}^{\bar{s}=s(\vec{x},\theta,\phi)} \kappa_{\lambda}(\bar{s}, t) d\bar{s} \right] \quad (3)$$

donde $T_{R,\lambda}$ es coeficiente de transmisión espectral de la pared del reactor, P potencia proporcionada por la lámpara, R_L y L_L son el radio y la longitud de la lámpara. Los límites de las variables de integración θ y ϕ se pueden obtener a partir de relaciones trigonométricas (Alfano et al., 1986).

Por lo tanto, incorporando la ecuación (3) en la ecuación (2), el valor de LVRPA en cualquier punto dentro del reactor y en cualquier momento para una dada longitud de onda se puede calcular según ecuación (4).

$$e_{\lambda}^a(\vec{x}, t) = \frac{\kappa_{\lambda}(\vec{x}, t) P_{\lambda,s}}{2\pi^2 R_L L_L} \int_{\phi_1}^{\phi_2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin(\theta) \exp \left[- \int_{\bar{s}=s_R}^{\bar{s}=s(\vec{x},\theta,\phi)} \kappa_{\lambda}(\bar{s}, t) d\bar{s} \right] d\theta d\phi \quad (4)$$

Considerando que en el presente trabajo se emplea una fuente de radiación policromática, resulta luego necesaria una integración de la ecuación (4) para todo el rango de longitudes de onda útil (300-420 μm). Luego, el campo de radiación en cada punto del reactor, expresado en términos de LVRPA, se introduce en las expresiones cinéticas (reacciones fotoquímicas), y se resuelven los balances para cada especie reactiva.

3.3 Enfoque numérico y configuración

La simulación del proceso foto-Fenton consistió en (1) dibujar y mallar el dispositivo experimental, (2) resolver las ecuaciones de momento en estado estacionario para obtener el flujo, y las ecuaciones de balance para las especies reactivas en estado transitorio teniendo en cuenta las constantes cinéticas de cada reacción y el LVRPA en cada punto del reactor; (3) post- procesamiento de los resultados. El dominio del sistema se discretizó en celdas hexaédricas y tetraédricas utilizando la herramienta snappyHexMesh de la suite OpenFOAM. Para optimizar los recursos de la computadora manteniendo una precisión satisfactoria de los resultados, se realizó un estudio de convergencia de malla. Se evaluaron diferentes refinamientos y se adoptó la malla más gruesa para la cual las soluciones presentan una diferencia relativa en los valores del campo de velocidad de menos del 1% (877.758 celdas).

Los límites del dominio (las paredes de vidrio del reactor, los tubos que conectan cada parte del sistema y el tanque) son paredes sin deslizamiento para el flujo, mientras que, para cada especie, la composición tiene un gradiente nulo. La recirculación de la mezcla se obtiene mediante una bomba que se modela considerando un conjunto de celdas FVM con un gradiente de presión fijo ubicado en el tubo antes de la entrada del reactor. El sistema se simula para diferentes condiciones operativas: (i) utilizando caudales de recirculación

crecientes (Q_r) 2, 4, 7 y 12 Lmin^{-1} , (ii) estableciendo diferentes configuraciones para una única inyección localizada del agente oxidante HP: (A) 100% antes del tanque, (B) 100% antes del reactor y (C) 50% antes del tanque y 50% antes del reactor; y (iii) dos condiciones de funcionamiento de la lámpara (parcialmente cubierta o completamente descubierta). Los diferentes tipos de inyección de HP (microlitros de oxidantes añadidos en un lugar específico del reactor) se realizaron siempre teniendo en cuenta la concentración global de HP utilizada sobre el volumen total de reacción (15 L) Ver Figura 2.

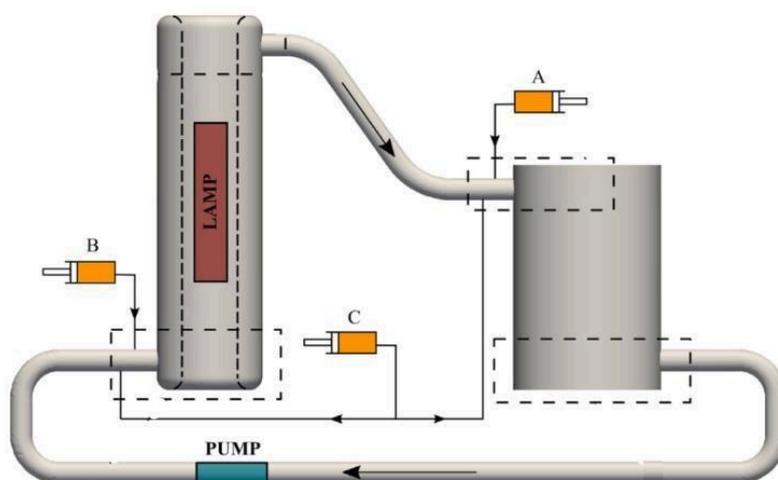


Figura 2: Esquema dominio de simulación.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis del modelo CFD y verificación experimental

Las diversas simulaciones realizadas, contemplaron inicialmente la resolución de las ecuaciones de conservación de masa y momento para obtener un flujo en estado estacionario en todo el dominio reactivo, considerando que cada condición de borde actúa como una condición de pared. Se incorpora una cantidad uniformemente distribuida de componentes reactivos en el sistema, pero no para el HP, por lo que no se puede iniciar ninguna reacción del proceso. Luego, se inyecta el agente oxidante en ubicaciones fijas, que se transportará por el flujo preestablecido a través del sistema. Simultáneamente, ocurrirán las múltiples reacciones del proceso foto-Fenton a medida que las diferentes especies interactúen sobre el sistema. Cabe mencionar, que se observó un muy buen ajuste del modelo CFD planteado a los datos experimentales, alcanzándose un error cuadrático medio (RMSE) de 0.68 mgL^{-1} , y 8.40 mgL^{-1} para el PCT y el HP, respectivamente. Después de las comparaciones de CFD con los experimentos, se simuló diferentes condiciones de operación, que se analizan en las siguientes secciones.

Para este análisis, se seleccionaron las configuraciones de reacción con mayor interés práctico. Inicialmente, se observó que el tiempo necesario para alcanzar la conversión deseada del contaminante (concentración de PCT menor a 1 mgL^{-1}) fue un 30% menor (ver Figura 3) realizando una doble inyección del agente oxidante (Setup C) respecto de un único agregado (Setup A, inyección agente oxidante antes del tanque).

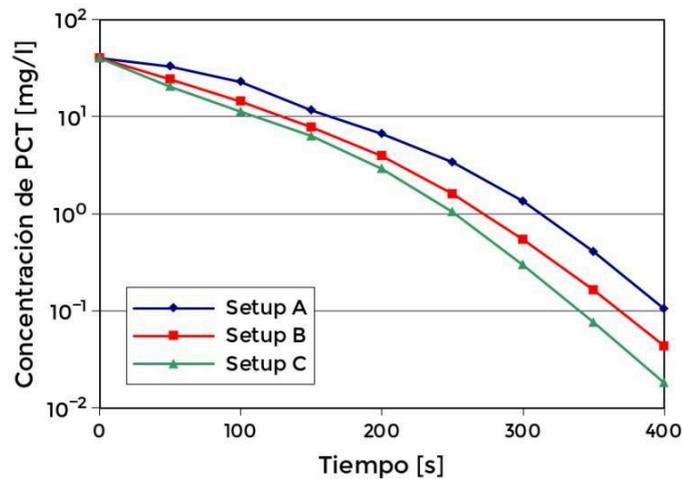


Figura 3: Evolución temporal PCT considerando $Q_r=7\text{L min}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=10\text{ mgL}^{-1}$, y $\text{HP}=94.5\text{ mgL}^{-1}$.

Se observó, además, que para la configuración de inyección dual de HP (Setup C), las tasas de recirculación más altas consideradas (de 4 a 12 Lmin^{-1}) no produjeron un impacto significativo en la conversión general de PCT. Aunque el caudal máximo (12 Lmin^{-1}) produjo el consumo más rápido, la diferencia entre las alternativas es marginal. Por lo tanto, el sistema podría operarse con un caudal de recirculación de $Q_r = 7\text{ Lmin}^{-1}$, valor un 40% inferior al utilizado en las pruebas experimentales de laboratorio ($Q_r = 12\text{ Lmin}^{-1}$). De esta forma, se lograría una reducción significativa del consumo energético.

En Figura 4, se presenta la evolución temporal del PCT considerando diversos incrementos para la potencia de operación de la lámpara empleada (25, 50 y 100% más del valor empleado en los ensayos experimentales). No se observan diferencias significativas en la velocidad de degradación del PCT, ni en los tiempos de reacción totales. Por lo que, un incremento en la potencia de la lámpara (mayor consumo energético) no conlleva una mejora sustancial en el sistema.

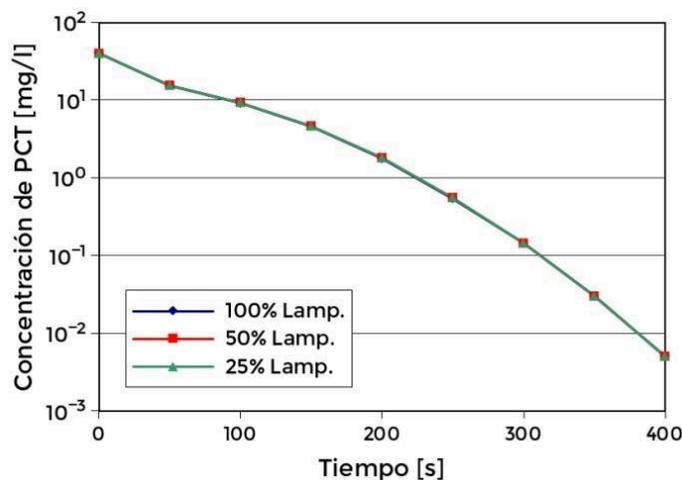


Figura 4: Evolución temporal PCT considerando $Q_r=7\text{ Lmin}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=10\text{ mgL}^{-1}$, y $\text{HP}=94.5\text{ mgL}^{-1}$ (Setup C)

Se analizó, además, la influencia de la dosis de agente oxidante empleado (ver Figura 5). Un incremento de hasta 3 veces el valor de referencia empleado (HP 283 mgL^{-1} Vs HP 94.5 mgL^{-1}) no genera un incremento sustancial en la velocidad de degradación del proceso, ni en los tiempos de reacción requeridos. De esta forma se evita un agregado innecesario del agente oxidante, que es el reactivo más costoso del proceso de depuración.

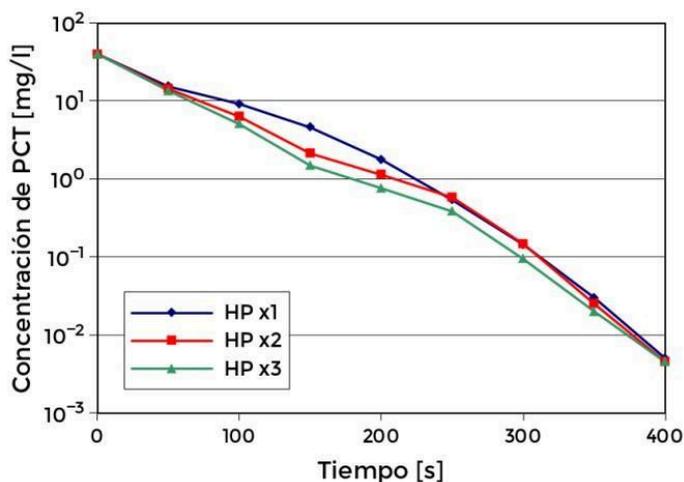


Figura 5: Evolución temporal PCT considerando $Q_r=7 \text{ Lmin}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=10 \text{ mgL}^{-1}$, y $\text{HP}=94.5 \text{ mgL}^{-1}$.

El agente oxidante se inyecta en lugares fijos como se describió anteriormente, y es transportado a través de todo el sistema por el flujo preestablecido. Simultáneamente, ocurrirán las múltiples reacciones del proceso foto-Fenton a medida que las diferentes especies circulan sobre el sistema. En la Figura 6 se presentan “instantáneas” asociadas a un corte vertical de todo el sistema reaccionante. Se observa la distribución espacial bidimensional de las principales especies reactivas del sistema (PCT, HP), después de 50 segundos desde la inyección de HP (Setup C). Este tipo de análisis permite conocer los puntos de escasa mezcla donde el sistema reaccionante se encuentra limitado.

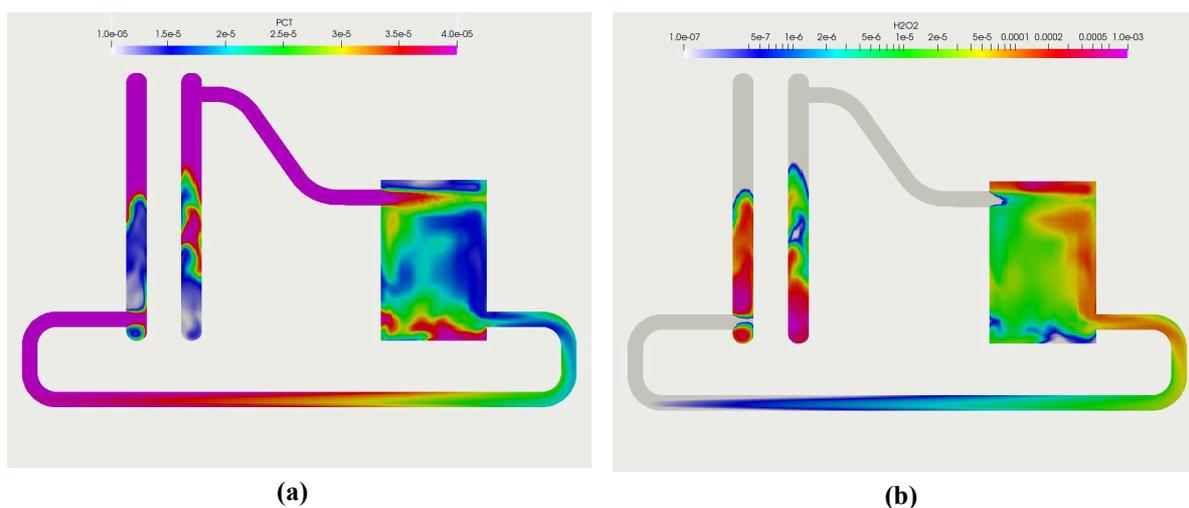


Figura 6: Distribución espacial fracciones máxicas, luego de 50 segundos de reacción considerando $Q_r=7 \text{ Lmin}^{-1}$, $\text{Fe}^{+2}=10 \text{ mgL}^{-1}$, y $\text{HP}=94.5 \text{ mgL}^{-1}$ (Setup C). (a) PCT, (b) HP

5 CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se simuló el proceso de degradación foto-Fenton del fármaco paracetamol (PCT) en un reactor anular planta piloto empleando la plataforma CFD de código abierto OpenFOAM(R). En concreto, se desarrolló y validó experimentalmente un modelo 3D completo del sistema que incluye el alta no uniformidad del campo de radiación y de las especies reactivas involucradas. Se obtuvo una buena concordancia entre los datos experimentales y las predicciones del modelo CFD para condiciones oscuras e irradiadas empleando caudales altos de recirculación ($Q_r = 12 \text{ Lmin}^{-1}$).

Después de la verificación del código, el sistema (conversión de contaminante) se analizó bajo diferentes condiciones de operación. Es decir, inyecciones localizadas del agente oxidante (HP), uso de caudales de recirculación bajos (Q_r) y una configuración de lámpara completamente descubierta con diversas potencias de operación.

Utilizando medias tasas de recirculación ($Q_r = 7 \text{ Lmin}^{-1}$) e inyectando el HP antes del tanque, se requirieron hasta 325 s de tiempo de reacción para alcanzar una concentración de PCT de menos de 1 mgL^{-1} dentro del reactor. Sin embargo, al realizar una doble inyección de HP (50% antes del reactor y 50% antes del tanque), la concentración local de PCT alcanzó el umbral de 1 mg L^{-1} después de 250 s. Además, no se observan diferencias significativas en la velocidad de degradación del PCT, ni en los tiempos de reacción totales, empleado mayores potencia de lámpara (25, 50 y 100% superiores a las empleadas en los ensayos experimentales). Por lo que, un incremento en la potencia de la lámpara (mayor consumo energético) no conlleva una mejora sustancial en el sistema.

También se observó, que el empleo de un exceso de HP no genera un incremento sustancial en la velocidad de degradación del proceso, ni en los tiempos de reacción requeridos. De esta forma se evita un agregado innecesario del agente oxidante, que es el reactivo más costoso del proceso de depuración.

Los resultados obtenidos muestran que el modelo CFD propuesto permite identificar las condiciones de operación que maximizan el rendimiento del sistema (tasa de degradación de PCT) minimizando el consumo de reactivo (peróxido de hidrógeno) y los costos de energía eléctrica de la bomba de recirculación. Por tanto, el modelado asistido por CFD puede utilizarse como una herramienta robusta para el diseño de una nueva instalación o la optimización de reactores fotoquímicos a gran escala ya existentes, lo que permite mejorar el rendimiento, reduciendo tiempo, costes y mano de obra sin necesidad de realizar numerosos ensayos experimentales.

REFERENCIAS

- Alfano, O., Romero, R., Cassano, A. Radiation field modelling in photoreactors-I. Homogeneous media. *Chemical Engineering Science*. 41:421–444, 1986.
- Audino, F., Conte, L., Schenone, A., Pérez-Moya, M., Graells, M., Alfano, O. A kinetic study for the Fenton and photo-Fenton paracetamol degradation in an annular photoreactor, *Environmental Science Pollution Research*. 26:4312–4323, 2019.
- Boyjoo, Y., Ang, M., Pareek V. Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics, *Chemical Engineering Science*. 101:764–784, 2013.
- Cassano, A., Martin, C., Brandi, R., Alfano, O. Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 34:2155–2201, 1995.
- Conte, L., Cotillas, S., Lorenzo, D., Bahamonde A., Santos, A. Solar-assisted oxidation of organochlorine pesticides in groundwater using persulfate and ferrioxalate. *Environmental Pollution* 343:123205, 2024.

- Fisher, E., and Curry, S. Evaluation and treatment of acetaminophen toxicity, *Advances in Pharmacology*. 85:263–272, 2019.
- Gallego-Schmid, A., Tarpani, R., Miralles-Cuevas, S., Cabrera-Reina, A., Malato, S., Azapagic, A. Environmental assessment of solar photo-Fenton processes in combination with nanofiltration for the removal of micro-contaminants from real wastewaters. *Science Total Environmental*. 650:2210–2220, 2019.
- Irazoqui, H., Cerdá, J., Cassano, A. Radiation profiles in an empty annular photoreactor with a source of finite spatial dimensions. *American Institute of Chemical Engineers*. 19:460-467, 1973.
- Moreno-SanSegundo, J., Casado, C., Marugán, J. Enhanced numerical simulation of photocatalytic reactors with an improved solver for the radiative transfer equation. *Chemical Engineering Journal*. 388:124–183, 2020.
- Patankar, S., Spalding, D. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows, in: *Numerical Prediction of Flow*. International Journal of Heat Mass Transfer. Elsevier, 1983, pp. 54–73.
- Song, H., Lin, Y., Han, X., Yang, D., Zhang, C., Sung, C. The thermoacoustic instability in a stratified swirl burner and its passive control by using a slope confinement. *Energy*, 195:116956, 2020.
- Tong, K., Yang, L., Du, X., Yang, Y. Review of modeling and simulation strategies for unstructured packing bed photoreactors with CFD method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 131:109986, 2020.
- Vo, N., Le, G., Nguyen, T., Bui, X., Nguyen, K., Rene, E., Vo, T., Cao, N., Mohan, R. Acetaminophen micropollutant: Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments. *Chemosphere*, 236:124391, 2019.
- Wee, Y., Aris, A., Yusoff, F., Praveena, S. Occurrence and risk assessment of multiclass endocrine disrupting compounds in an urban tropical river and a proposed risk management and monitoring framework. *Science of Total Environmental*. 671:431–44, 2019.
- Weller, H., Tabor, G., Jasak, H., Fureby, C. A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques. *Computers in Physics*. 12:620–631, 1998.
- Yamal-Turbay, E., Ortega, E., Conte, L., Graells, M., Mansilla, H., Alfano, O., Pérez-Moya, M. Photonic efficiency of the photodegradation of paracetamol in water by the photo-Fenton process. *Environmental Science Pollution Research*. 22:938–945, 2015.
- Yang, Y., Zhao, J., Liu, W., Zhang, Q., Yao, L., Hu, L., Zhang, J., Jiang, Y., Ying, G. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and artificial sweeteners (ASs) in surface and ground waters and their application as indication of wastewater contamination. *Science of Total Environmental*. 616:816–823, 2018.
- Zhang, P., Zhou, H., Li, K., Zhao, X., Liu, Q., Li, D., Zhao, G. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products, and their associated environmental risks in a large shallow lake in north China. *Environmental Geochemistry and Health* 40:1525–1539, 2018.