



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL IBUPROFENO MEDIANTE ENSAYOS DE OZONIZACIÓN CATALIZADA

AUTOR: ÓSCAR BARCELÓ GARCÍA

TUTOR: ANTONIO DIEGO RODRÍGUEZ LÓPEZ

COTUTORA: ESPERANZA MARÍA GARCÍA CASTELLÓ

**Curso Académico:
2017-18**

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a todas las personas que han colaborado para hacer posible la realización de este trabajo, mi tutor Antonio Diego Rodríguez López y mi cotutora Esperanza María García Castillo, por el apoyo, consejos y ayuda prestada durante el transcurso del trabajo. También agradecer a todos mis compañeros de clase y amigos por todos los momentos que hemos recorrido a lo largo de la carrera.

Agradecer a mi pareja por todo el apoyo prestado durante estos últimos años que me ha ayudado a conseguir mis objetivos. Y en último lugar pero de mayor importancia, a mis padres, por la ardua lucha que hemos tenido a lo largo de este trayecto y su ayuda que me han convertido en la persona que soy a día de hoy.

RESUMEN

TÍTULO

Estudio de la degradación del ibuprofeno mediante ensayos de ozonización catalizada.

RESUMEN

Desde principios del siglo XXI el área de Análisis Químico ha sufrido un cambio revolucionario debido al desarrollo y optimización de nuevas las tecnologías de detección de compuestos. Este avance ha permitido detectar en el agua, contaminantes que se encuentran en concentraciones bajas como fármacos o pesticidas. Estas sustancias se clasifican como contaminantes emergentes (emerging pollutants, EPs) y según últimos estudios la tendencia que siguen es aumentar su concentración en aguas debido al excesivo consumo de estos por parte del ser humano. Es por esto que los estudios de degradación en agua de EPs han crecido en estos últimos años.

En este trabajo se presenta un estudio de degradación de ibuprofeno en agua mediante ozonización u ozonización catalítica, usando como catalizadores CuSO_4 , NiSO_4 , ZnO y TiO_2 . Se ha utilizado un reactor el cual contenía una disolución de ibuprofeno a la que se le hacía circular una corriente de ozono observándose en el proceso de ozonización sin catalizar un rendimiento de eliminación del 60-70%, mientras que bajo presencia de catalizadores no se ha obtenido cambios significantes en el rendimiento de la degradación.

PALABRAS CLAVE

Ibuprofeno, contaminantes emergentes (EPs), degradación, ozonización, proceso de oxidación avanzada (AOP), catalizadores.

RESUM

TÍTOL

Estudi de la degradació del ibuprofèn mitjançant assajos d'ozonització catalitzada.

RESUM

Des de principis del segle XXI l'àrea d'Anàlisi Química ha sofert un canvi revolucionari a causa del desenvolupament i optimització de noves tecnologies de detecció de compostos. Aquest avanç ha permès detectar en l'aigua, contaminants que es troben en concentracions baixes com fàrmacs o pesticides. Aquestes substàncies es classifiquen com contaminants emergents (emerging pollutants, EPs) i segons últims estudis la tendència que segueixen és augmentar la seva concentració en aigües a causa de l'excessiu consum d'aquests per part de l'ésser humà [1]. És per això que els estudis de degradació en aigua d'EPs han crescut en aquests últims anys.

En aquest treball es presenta un estudi de degradació d'ibuprofèn en aigua mitjançant l'ozonització o ozonització catalítica, usant com catalitzadors CuSO_4 , NiSO_4 , ZnO y TiO_2 . S'ha utilitzat un reactor el qual contenia una dissolució d'ibuprofèn a la qual se li feia circular un corrent d'ozó observant-se en el procés d'ozonització sense catalitzar un rendiment de l'eliminació del 60 – 70%, mentre que sota presència de catalitzadors no s'ha obtingut canvis significants en el rendiment de la degradació.

PARAULES CLAU

Ibuprofèn, contaminants emergents (EPs), degradació, ozonització, procés d'oxidació avançada (AOP), catalitzadors.

ABSTRACT

TITLE

Study of the degradation of ibuprofen by catalyzed ozonation tests.

ABSTRACT

Since the beginning of the 21st century, the area of Chemical Analysis has undergone a revolutionary change due to the development and optimization of new technologies for the detection of compounds. This advance has made it possible to detect contaminants in water that are found in low concentrations such as drugs or pesticides. These substances are classified as emerging pollutants (emerging pollutants, EPs) and according to recent studies, the tendency that they continue is to increase their concentration in waters due to the excessive consumption of these by the human being. This is why water degradation studies of EPs have grown in recent years.

In this work, a study of the degradation of ibuprofen in water by ozonation or catalytic ozonation is presented, using CuSO₄, NiSO₄, ZnO and TiO₂ as catalysts. A reactor was used which contained a solution of ibuprofen to which a current was circulated. of ozone observed in the ozonation process without catalyzing an elimination yield of 60-70%, while under the presence of catalysts no significant changes in the degradation yield have been obtained.

KEY WORDS

Ibuprofen, emerging contaminants (EPs), degradation, ozonation, advanced oxidation process (AOP), catalysts.

DOCUMETOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA TÉCNICA

1. OBJETIVO	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	3
2.2. IBUPROFENO COMO CONTAMINANTE EMERGENTE	6
2.3. TRATAMIENTO DE AGUAS PARA LA ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS	7
2.4. DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO EN AGUAS. OZONIZACIÓN CLÁSICA FRENTE A PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN CON OZONO.....	12
3. METODOLOGÍA.....	15
3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL	15
3.1.1. LABORATORIO EXPERIMENTAL	15
3.1.2. REACTIVOS UTILIZADOS	17
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	18
3.2.1. CALIBRACIÓN OZONIZADORES.....	18
3.2.2. RECTA DE CALIBRADO DEL IBUPROFENO	21
3.2.3. DEGRADACIÓN DEL IBUPROFENO	21
3.2.4. DEGRADACIÓN IBUPROFENO CATALIZADA.....	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1. CALIBRADO OZONIZADORES	23
4.1.1. CAUDAL	23
4.1.2. OZONO ACUMULADO EN EL REACTOR	23
4.1.3 SELECCIÓN OZONIZADORES	25
4.2 RECTA DE CALIBRADO	27
4.3 DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO.....	28
4.3.1 Concentración Ibuprofeno 1 mg/L	28
4.3.2 Concentración Ibuprofeno 5 mg/L	29
4.3.3 Concentración Ibuprofeno 12 mg/L	30

4.3.4 Concentración Ibuprofeno 48 mg/L	31
4.4 CINÉTICA DEGRADACIONES.....	33
4.4.1 Orden 0.....	33
4.4.2 Orden 1.....	34
4.4.3 Orden 2.....	34
4.5 DEGRADACIÓN CATALIZADA DE IBUPROFENO	36
4.5.1 Sulfato de cobre (II) CuSO_4	36
4.5.2 Sulfato de níquel (II) NiSO_4	38
4.5.3 Óxido de titanio (IV) TiO_2	40
4.5.4 Óxido de zinc (II) ZnO	42
5. CONCLUSIÓN	45
6. BIBLIOGRAFÍA	47

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

7. PRESUPUESTO	51
7.1 PRESUPUESTOS PARCIAL.....	51
7.1.1 PRESUPUESTO DE INGENIERÍA	51
7.1.2 PRESUPUESTO DE REACTIVOS.....	52
7.1.3 PRESUPUESTO DE MATERIAL FUNGIBLE	53
7.1.4 PRESUPUESTO DE EQUIPOS	55
7.2 PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL	56
7.3 PRESUPUESTO TOTAL.....	56

MEMORIA TÉCNICA

1. OBJETIVO

Este Trabajo Final de Grado tiene como objetivo general la degradación del ibuprofeno en agua mediante ensayos de ozonización catalizada para una futura aplicación tanto en aguas residuales como potabilizadas y efluentes.

Para llegar a este objetivo se ha realizado un estudio de calibración de los ozonizadores con la intención de encontrar las condiciones más óptimas para llevar a cabo los ensayos de degradación de ibuprofeno. Se ha realizado degradaciones en ausencia de catalizador con la finalidad de obtener sus rendimientos y cinéticas de referencia con el objetivo de poder compáralas con las degradaciones catalizadas (bajo las mismas condiciones) con el fin de justificar si el uso de catalizadores mejora el proceso de degradación del ibuprofeno.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

El aumento de población está asociado a un incremento en las actividades industriales y agrícolas que nos lleva a una mayor demanda de agua y de generación de aguas residuales. Todas estas actividades son susceptibles de contaminar las aguas. Hoy en día hay muchos estudios que demuestran el aumento de contaminantes orgánicos en nuestras aguas. [1] En los últimos años el foco de estudio en contaminación ambiental en aguas se ha focalizado en los llamados Contaminantes Emergentes (emergent pollutants, EPs).

La organización UNESCO, en su proyecto *UNESCO-IHP International Initiative on Water Quality (IIWQ)*, define los Contaminantes Emergentes (EPs) como productos químicos que actualmente no están incluidos en los programas rutinarios de detección, a nivel europeo, y que pueden ser candidatos para una futura regulación, ya que tiene el potencial para entrar en el medio ambiente generando efectos adversos en la salud humana y/o ecosistema.

Dependiendo de los resultados obtenidos por actuales investigaciones sobre su (eco)toxicidad, efectos potenciales para la salud y teniendo en cuenta su frecuencia de aparición y concentración en diversos escenarios de carácter ambiental (ríos, suelos, aguas residuales, etc.) los EPs serían candidatos a una regulación futura incluyéndose en la lista de sustancias peligrosas prioritarias que están reguladas actualmente bajo la directiva 2013/39/UE.

Según la NORMAN (*Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances*) los EPs se clasifican en más de 20 clases relacionadas con su origen. Las clases más destacadas son: productos farmacéuticos (urbanos, ganadería), pesticidas (agricultura), subproductos de desinfección (urbana, industrial) y productos químicos industriales (industria). Debido a que continuamente se desarrollan nuevos químicos es difícil estandarizar este tipo de contaminantes en categorías más específicas, pero algunos de los términos más comunes utilizados para sub-categorizar los EPs se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1: Categorías en las que se dividen los EPs más estudiados. Tabla adaptada de [2].

CLASE DE EPS	EJEMPLO	DEFINICION
Analgésico y anti-inflamatorio	Ibuprofeno,	Medicamentos que reduce los dolores e inflamaciones.
Antimicrobiraes	Triclosano	Bioquímicos que matan o inhiben el crecimiento de microorganismos incluyendo bacterias y hongos.
Metabolitos de detergentes	Nonylpheno	Compuestos químicos formados cuando los detergentes se descomponen.
Desinfectantes	Alcoholes, Aldehidos y agentes oxidantes	Agentes químicos utilizados en superficies no vivas para destruir, neutralizar o inhibir el crecimiento de microorganismos causantes de enfermedades
Productos derivados de desinfecciones	Cloroformo, N-nitrosodimetilamina (NDMA)	Sustancias químicas resultantes de la interacción de la materia orgánica en agua con agentes desinfectantes como cloro
Compuestos estrogénicos	Estrogenos, Estradiol, bisfenol A	Productos químicos naturales o sintéticos que pueden provocar una respuesta estrogénica
Retardantes de llama	Éteres de difenilo polibromados (PBDE)	Cualquiera de varios materiales o revestimientos que inhiben o resisten la propagación del fuego
Fragancias	Galaxolide	Sustancias químicas que imparten un olor dulce o agradable
PAH (poliaromáticos) hidrocarburos)	Benzopireno, Naftalina	Un gran grupo de sustancias químicas que generalmente se encuentran en el medio ambiente como resultado de la quema incompleta de materiales que contienen carbono como los combustibles fósiles, madera o basura
Productos de higiene personal	Para-hidroxibenzoato	Sustancias químicas usadas en un grupo diverso de artículos personales incluyendo artículos de tocador y cosméticos.
Pesticidas e Insecticidas	Permetrina, Fenitrothion	Sustancias químicas o agentes microbiológicos que matan, incapacitan o de lo contrario, evitar que las plagas causen daños
Fármacos	Prozac, carbamazepina, Difenidramina	Sustancias químicas utilizadas en la prevención o el tratamiento de enfermedades fisiológicas condiciones
Plastificantes	Diocil ftalato (DOP)	Aditivos químicos que aumentan la plasticidad o fluidez de una materia
Disolventes	Hexano, Acetonitrilo	Soluciones químicas, distintas del agua, capaces de disolver otras sustancias.

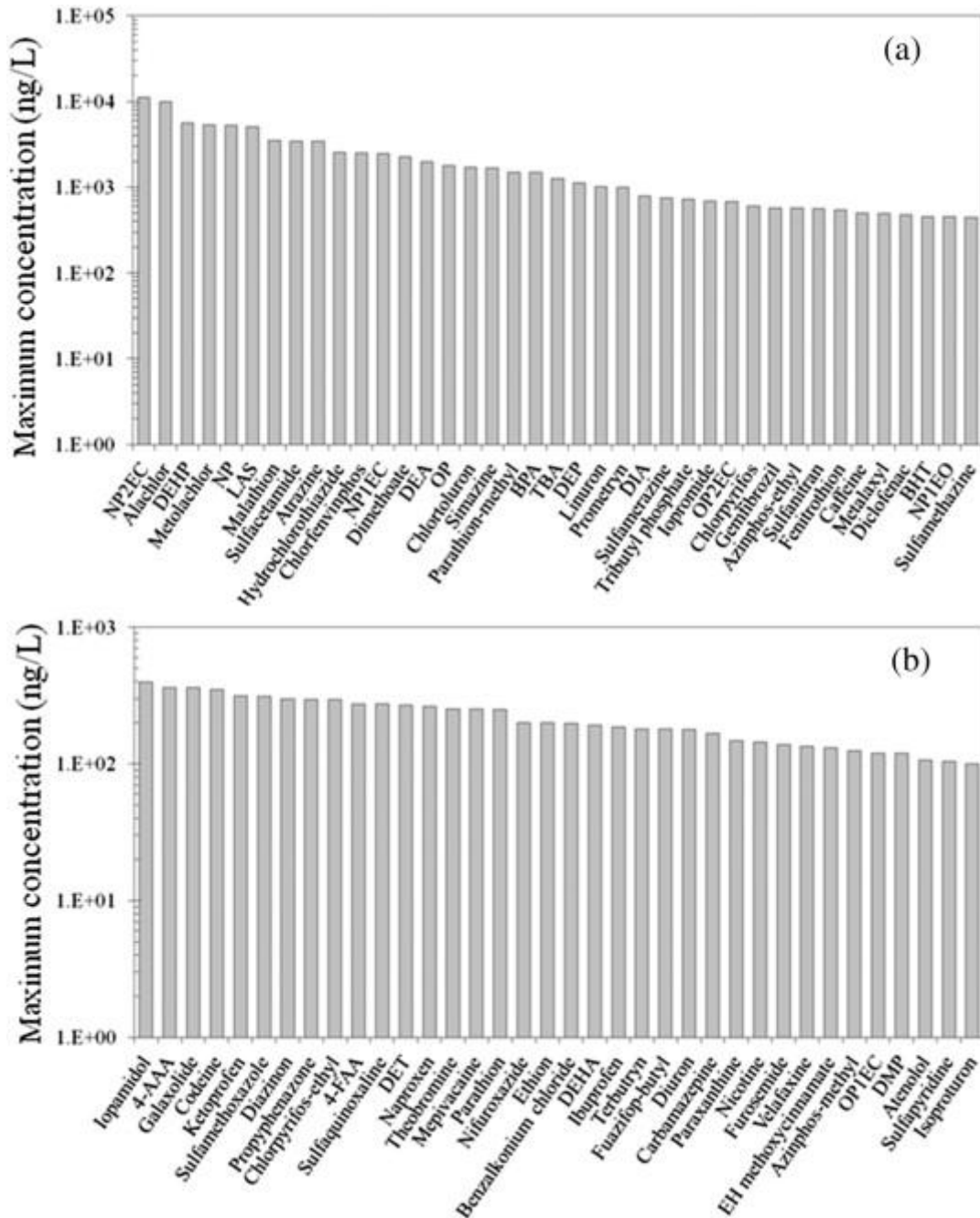


Figura 1: Concentraciones máximas de EPs en las aguas subterráneas de España (ng/L). (a) Las concentraciones son superiores a 400 ng/L y (b) Las concentraciones oscilan entre 100 ng / L y 400 ng / L.[3]

En la Figura 1: Concentraciones máximas de EPs en las aguas subterráneas de España (ng/L). (a) Las concentraciones son superiores a 400 ng/L y (b) Las concentraciones oscilan entre 100 ng / L y 400 ng / L. se puede observar como en España hay un gran número de EPs en aguas subterráneas, oscilando entre los 100-10000 ng/L. Estas cantidades parecen alarmantes si tenemos en cuenta que su tendencia es ir en aumento es por ello por lo que los contaminantes emergentes presentan un nuevo desafío global sobre la calidad del agua tanto en agua superficiales como subterráneas o residuales con amenazas

potencialmente graves para la salud humana y los ecosistemas. Hasta ahora la mayoría de los estudios en el área se centra en la detección de estos compuestos y no en su eliminación y purificación del agua. En vista de lo anteriormente mencionado este trabajo es de gran interés.

2.2. IBUPROFENO COMO CONTAMINANTE EMERGENTE

Un gran número de estudios demuestran la presencia de fármacos y sus respectivos metabolitos en aguas, esto se debe al desecho de productos de higiene personal, residuos de la industria farmacéutica, restos hospitalarios y medicamentos terapéuticos. La existencia de trazas de productos farmacéuticos en el agua es un problema de salud pública ya que el ser humano se ve expuesto a estos de forma prolongada con su ingesta a través del agua potable, esto podría conllevar a desarrollar resistencia inmunológica ante estos fármacos, sin olvidarnos que la mayoría de ellos son tóxicos en altas dosis.

La inclusión de este tipo de compuestos químicos al medio ambiente se puede dar de tres maneras: en desechos de agua industrial; su presencia en residuos de basura generados por el ser humano, lo cual es evitable; y a través de las heces u orina después de su consumo por humanos y animales ya que una vez ingeridos los productos farmacéuticos se pueden excretar sin ser transformados. Una vez en el agua es fácil pensar que estos serán eliminados en las potabilizadoras o plantas de tratamiento de aguas, pero al ser contaminantes emergentes su eliminación no está regulada, es decir las plantas no tienen un sistema específico para su tratamiento.

Actuales trabajos demuestran la ineficacia de las plantas de tratamiento convencionales, basadas en el uso de microorganismos, a la hora de eliminar este tipo de contaminante debido a su compleja estructura molecular y bajas concentraciones en el agua. [4]

Por todo esto y debido a su resistencia frente a la degradación [4] y que son altamente persistente en medio acuoso se ha elegido estudiar los contaminantes emergentes de origen farmacéuticos más concretamente el ibuprofeno, fármaco estudiado en el presente trabajo.

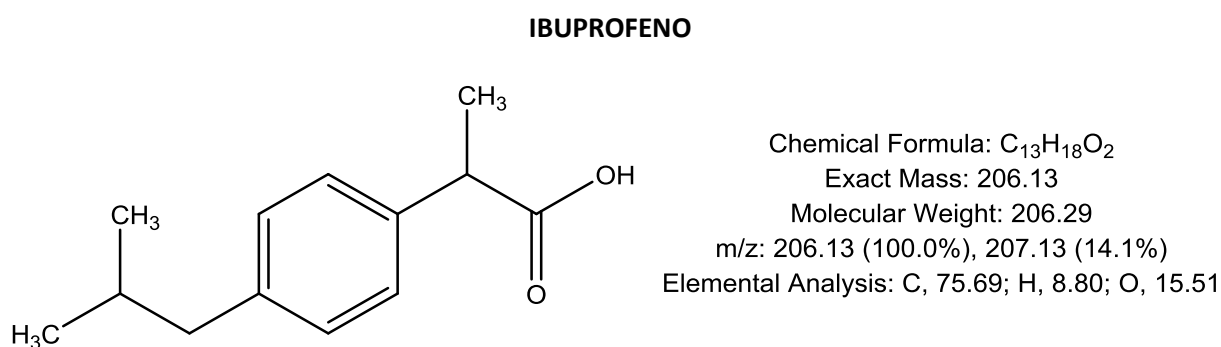


Figura 2: Molécula ibuprofeno

El ibuprofeno o ácido 2- (4-isobutilfenil) propiónico (IB) es uno de los antiinflamatorios que más se distribuye por todo el mundo. [5] Se suele utilizar como antiinflamatorio muscular y como un analgésico de amplio espectro para el dolor. La cantidad de ibuprofeno que se comercializa ronda entre los 400 a 600 mg de principio activo por comprimidos, sobre o cápsula.

Una de las principales preocupaciones respecto al ibuprofeno como contaminante es excesivo consumo de este, es más, en 2005 el ibuprofeno ocupó el lugar 17 en la lista de fármacos más recetados en los Estados Unidos. [6] Y en España se sigue esta tendencia, el consumo de fármacos ha igualado al de otras sustancias peligrosas como los pesticidas. [7] Debido a esto el ibuprofeno ha sido foco de numerosos estudios en diferentes partes del planeta sobre contaminación en agua superficial (Tabla 2).

Tabla 2: Concentración de Ibuprofeno encontrada en aguas superficiales (ríos, lagos,etc) en distintas partes del mundo.

	LD (ng/L)	[IB]_{max} (ng/L)	Freq. (%)
NORTE AMÉRICA[9]	-	34	-
ASIAS Y AUSTRALIA[9]	-	360	-
EUROPA[1]	0,2	395	6,7
ESPAÑA[2]	-	300	25
VALENCIA[8]	50	6593	93

- no se hallaron datos

Teniendo en cuenta todo lo anterior mencionado es vital instaurar nuevos procesos de eliminación generalizada para productos farmacéuticos y mejorar los ya conocidos.

2.3. TRATAMIENTO DE AGUAS PARA LA ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS

Antibióticos, esteroides, antidepresivos, analgésicos, antiinflamatorios, tranquilizantes y estimulantes son algunos de los medicamentos que más se encuentran cuando se analizan aguas, potables o no potable, tratadas o residuales, provenientes de acuíferos o ríos. Desafortunadamente, muchos de estos fármacos no se eliminan fácilmente y prevalecen en el agua después de pasar por estaciones potabilizadoras de agua (EPA) o estaciones de aguas residuales (EDAR). [4]

En la actualidad no existen normativas sobre los límites legales de contaminantes emergentes en el medio acuático; sin embargo, se cuenta con reglamentos como la última actualización de la Directiva de la Unión Europea 2013/39/UE donde son considerados 45 sustancias potencialmente peligrosas para el medioambiente con la finalidad de una supervisión y protección de estas en las aguas superficiales. Entre estas sustancias se encuentran muchos fármacos como por ejemplo el diclofenaco, diazepam, sulfametoxazol (bactrim), acetaminofeno (paracetamol), etc.

Los tratamientos que se conocen por el momento para la eliminación de fármacos en agua son:

- Tratamientos convencionales.
- Filtración.
- Absorción por carbón activo.
- Reactor por lotes de secuenciación.
- Electro-oxidación sin y con generación activa de cloro.
- Procesos de oxidación avanzada (AOP).

En resumen, los sistemas de tratamiento convencionales no pueden eliminar por completo una gran cantidad de microcontaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales urbanas. Se requieren tratamientos más efectivos y específicos para reducir el impacto ambiental.

Muchos de los sistemas mencionados están bajo investigación y aún no se han aplicado a escala industrial, ya que faltan datos de buena calidad sobre los mecanismos involucrados, la influencia de las variables operacionales, la cinética de la reacción y los problemas de diseño del reactor.

2.3.1. TRATAMIENTO CONVENCIONAL

En las EPA el tratamiento más extendido para desinfectar las aguas potables es el uso del cloro. Dando lugar a una cloración en el anillo de benceno, en fármacos donde la mayoría son compuestos aromáticos. La reacción suele estar más favorecida en compuestos que contengan aminas, dando lugar a compuestos clorados. Uno de los hándicaps de este tratamiento es la cantidad de subproductos tóxicos que genera. Como alternativa también se usa el dióxido de cloro el cual es un oxidante más potente que el cloro y puede degradar numerosos compuestos orgánicos por oxidación. Sin embargo, estudios muestran que el uso de ClO_2 para oxidar productos farmacéuticos solo es efectivo en antibióticos como paracetamol, roxitromicina y diclofenaco. [10]

En general, las EDAR consisten en un sistema primario de tratamientos físico-químicos y un sistema secundario con un reactor formado por lodo activo. La capacidad que tiene este tipo de plantas para eliminar productos farmacéuticos de las aguas residuales no es del todo eficaz, ya que la mayoría de los fármacos no pueden ser metabolizados por microorganismos pudiendo llegar a suprimir su actividad.

2.3.2. FILTRACION

El proceso de filtración por membranas se denomina ultrafiltración (UF) o nanofiltración (NF) dependiendo del tamaño de poro de la membrana. La ultrafiltración se utiliza en el tratamiento de aguas residuales y en la producción de agua potable para eliminar la materia orgánica y microcontaminantes, como por ejemplo algunos pesticidas. [11] Este proceso físico de purificación está regido por diferentes parámetros como: adsorción hidrofóbica, tamaño de partícula, exclusión estérica, etc. Estos parámetros hacen que el proceso de UF tenga un límite en cuanto al tipo de compuestos que puede separar y se ha comprobado que no es efectivo para un amplio rango de fármacos. Por esto otros procesos de membrana han sido evaluados para eliminar fármacos de las aguas residuales. La nanofiltración se ha utilizado para eliminar con éxito compuestos orgánicos de bajo peso molecular como pesticidas y varios fármacos durante el tratamiento del agua. [12a]

2.3.3. ABSORCIÓN POR CARBÓN ACTIVO

La principal ventaja de usar carbón activado para eliminar productos farmacéuticos es que no genera productos tóxicos o farmacológicamente activos. De acuerdo con la literatura, los carbones activados generalmente demuestran una alta capacidad para adsorber productos farmacéuticos. [12b]

Se han realizado numerosos estudios sobre la adsorción de compuestos aromáticos por carbón activo, pero determinar los mecanismos que toman parte en este proceso de adsorción están aún por determinar y esta determinación es crucial para mejorar la eficacia del proceso. Hay estudios que se centran en el $\log K_{ow}$ como potencial indicador para la eliminación de fármacos cuando la adsorción es debida a interacciones hidrofóbicas. [13]

Por contraste, otros estudios dicen que la adsorción de fármacos viene dada por las dimensiones de estos, haciendo referencia a un efecto de exclusión de tamaño cuando estos compuestos se adsorbían en las cavidades microporosas del carbón activo. [14]

Aun con las distintas opiniones sobre el mecanismo de adsorción este se ha mejorado combinando la adsorción por carbón activo con filtración de membrana a baja presión dando altos porcentajes de eliminación en los analgésicos más comunes. [15]

2.3.4. REACTOR POR LOTES DE SECUENCIACION

La técnica de Reactor por Lotes de Secuenciación (SBR) se basa en los principios del proceso del lodo activado. En este tipo de reactores SBR se usa el oxígeno como agente principal, el proceso consiste en sobre oxigenar al agua burbujeando O_2 a través del agua residual para así reducir la demanda bioquímica de oxígeno y la demanda química de oxígeno.

El SBR se ha empleado con éxito en el tratamiento de aguas residuales tanto municipales como industriales. [16] También se ha estudiado la eficiencia de esta técnica para los analgésicos más comunes [15] pero más estudios son necesarios para determinar su eficiencia en la eliminación de fármacos en el agua.

2.3.5. ELECTRO-OXIDACIÓN SIN Y CON GENERACIÓN ACTIVA DE CLORO

La técnica electroquímica más popular en el tratamiento de aguas residuales es la oxidación electroquímica. En esta se producen diferentes especies reactivas de oxígeno (ROS) como $\cdot OH$, $\cdot O_2^-$, H_2O_2 y $\cdot HO_2$ las cuales oxidan los contaminantes presentes en el agua consiguiendo así su degradación.

El mecanismo de reacción en este proceso dista mucho dependiendo de la ausencia o presencia de cloro. Cuando en las aguas no hay iones cloruro son solo las ROS las causantes de la oxidación [17] pero cuando las aguas residuales contienen desde iones cloruro a especies de cloro activo generadas como Cl_2 , $HClO$ / ClO , estas pueden atacar a los compuestos orgánicos en competencia con los radicales. [18] Este procedimiento generalmente se llama electrooxidación con cloro activo y se basa en la oxidación directa del ion Cl en el ánodo para producir cloro soluble que se difunde desde el ánodo para ser rápidamente hidrolizado y desproporcionado para el ácido hipocloroso y el ion cloruro.

2.3.6. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOP)

Como se comentó anteriormente, las plantas de tratamiento biológico pueden tratar eficazmente las aguas contaminadas utilizando los métodos anteriormente mencionados como procesos adsorbentes o tratamientos químicos convencionales (cloración, ozonización u oxidación). Sin embargo, estos procedimientos ocasionalmente no son capaces de degradar contaminantes emergentes. Los procesos de oxidación avanzada (AOP) son muy efectivos en la oxidación de

numerosos compuestos orgánicos como en este caso los fármacos. Todos estos procesos se basan en la generación de radicales libres ROS (como $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ y $\cdot\text{HO}_2$), altamente reactivo.

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA BASADO EN OZONO

En los últimos años ha crecido el interés en la aplicación del ozono O_3 con sistemas de O_3/OH^- , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3/\text{carbón activado}$ para la eliminación de productos farmacéuticos del agua. [19]

Se ha demostrado que los sistemas de oxidación O_3/OH^- , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ muestran una alta eficacia en la eliminación de ácido clofibrico, ibuprofeno y diclofenaco. [20]

Mientras los sistemas de $\text{O}_3/\text{carbón activado}$ están ampliamente estudiados para eliminar los contaminantes orgánicos del agua, estos no están tan extendidos contra los productos farmacéuticos pero hasta el momento se ha observado que considerablemente la eficacia en comparación con la ozonización directa o la aplicación del sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y reduce la toxicidad de los subproductos de la degradación. [21]

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA BASADO EN RADIACIÓN UV

Este proceso utiliza la zona del UV del espectro de luz solar, entre 290-400 nm, para degradar los compuestos de forma directa o generar radicales hidroxilo y así oxidar compuestos orgánicos.

En la naturaleza, es común encontrar compuestos que pueden descomponerse por reacciones fotoquímicas de la aplicación de luz solar. Esta degradación depende la capacidad de absorción molar del compuesto (ϵ), el rendimiento cuántico (Φ) y la estructura de la molécula la cual determinará a que longitud de onda absorbe y si al alcanzar un estado excitado se adquiere energía suficiente como para producir una ruptura de enlace y, por lo tanto, la degradación. Si los compuestos no se degradan por fotólisis directa, pueden ser indirectamente degradados por la generación de radicales.

Este método es ampliamente usado en la degradación de fármacos debido a que la mayoría de los productos farmacéuticos son fotoactivos. Además la irradiación con luz ultravioleta es un método bien establecido para la desinfección del agua [22] y se utiliza cada vez más para tratar aguas residuales contaminadas con productos farmacéuticos. [23]

La eficacia de la fotooxidación directa se rige por el espectro de absorción de contaminantes y el rendimiento cuántico del proceso. Sin embargo, cuando se agrega H_2O_2 durante la fotooxidación, el mecanismo predominante pasa a ser la degradación del compuesto debida a la oxidación por los $\cdot\text{OH}$ ya que estos son muy reactivos, lo que permite usar dosis menores de radiación UV en comparación con la fotooxidación directa. [2]

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA BASADO EN RADIACIÓN GAMMA

Las radiaciones gamma pierden gradualmente su energía a través de colisiones con moléculas de agua, que ionizan o excitan. Las especies que se forman debido a estas colisiones incluyen H, y HO, iones (por ejemplo, H_3O^+) y moléculas estables (por ejemplo, O_2 , H_2 y H_2O_2). Todas estas especies químicas son productos radiolíticos primarios que posteriormente modifican y degradan las moléculas contaminantes. [25]

No hay muchos estudios sobre el uso de la radiación gamma para tratar aguas contaminadas por fármacos. Hasta el momento se ha demostrado que las β -lactamas, que no son eliminadas por los tratamientos de aguas residuales convencionales, son destruidas por esta nueva tecnología. [26]

2.4. DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO EN AGUAS. OZONIZACIÓN CLÁSICA FRENTE A PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN CON OZONO

Uno de los procesos principales durante el tratamiento de agua son los procesos de oxidación tanto biológicos como químicos o físicos. Hasta ahora el proceso de oxidación más implantado es la oxidación biológica ya que esta es más económica y ampliamente aplicable. Sin embargo, la presencia de contaminantes tóxicos en el agua tratada podría imposibilitar el uso de este método. Por otra parte, la oxidación química supera estas dificultades con el uso de varios oxidantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno, el cloro o el dióxido de cloro.

De todos estos el ozono es el que tiene un mayor potencial de oxidación y mayor capacidad de desinfección consiguiendo así un alto porcentaje de mineralización total de los contaminantes del agua recientemente, es por ello por lo que en los últimos años ha recibido mucha atención en la tecnología de tratamiento de agua.

2.4.1. PROPIEDADES DEL OZONO

La química del ozono en solución acuosa es compleja. El ozono molecular puede oxidar las impurezas del agua a través de reacciones directas y selectivas o puede sufrir descomposición a

través de un mecanismo de reacción en cadena que produce la producción de radicales hidroxilos libres. [27]

Las propiedades químicas del ozono dependen de la estructura de la molécula. Una de las propiedades que le confieren su gran versatilidad al Ozono son sus dos formas resonantes (Figura 3). Debido a su estructura, el ozono molecular puede reaccionar como un dipolo, un agente electrofílico o nucleofílico.

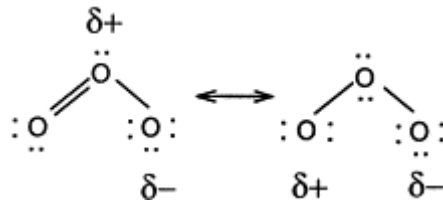


Figura 3: Formas resonantes del O₃.

Como resultado de su alta reactividad, el ozono es muy inestable en el agua. La vida media del ozono molecular varía desde unos pocos segundos hasta algunos minutos y depende del pH, la temperatura del agua y la concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos en el agua. [27]

2.4.2 DISTINTOS PROCESOS DE OZONIZACIÓN Y SU EFICACIA EN LA DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO EN AGUAS

En el tratamiento de aguas hay varios tipos de proceso de ozonización, aunque es difícil clasificarlos por grupos ya que en todos ellos el mecanismo de reacción sufrido por el O₃ es muy similar. Sin embargo, en la bibliografía podemos encontrar dos procesos generales, estos son: la ozonización clásica y los AOP basados en ozono.

La ozonización clásica es la oxidación con ozono molecular la cual ocurre lentamente en contraste con los AOP basados en ozono en los que la oxidación del contaminante se lleva a cabo con radicales hidroxilos que son mucho más rápidos.

En una ozonización clásica también se crean radicales hidroxilos procedentes del agua sin embargo, en los sistemas AOP de O₃/ H₂O₂, la exposición del contaminante a radicales hidroxilo es 100 veces mayor que durante la ozonización clásica.

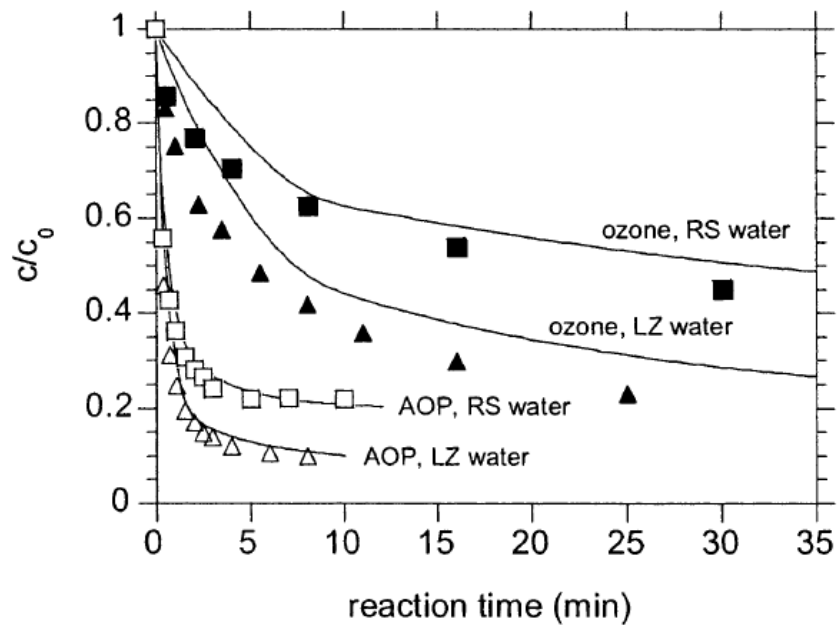


Figura 4: Oxidación de ibuprofeno durante la ozonización y oxidación avanzada de agua RS (DOC) 1.3, alc) 4.1 mM) y agua LZ (DOC) 1.2, alc) 2.6 mM). Condiciones experimentales: pH) 8, T) 10 ° C, dosis de ozono) 2 mg / L, [productos farmacéuticos] 0) 0,5 íM, propo porción de H2O2 / O3) 0,34 w / w (AOP). Los símbolos representan los datos medidos, y las líneas representan los cálculos del modelo. [28]

La Figura 4 compara la oxidación de ibuprofeno en la ozonización convencional y en el AOP O_3/H_2O_2 . La oxidación del ibuprofeno podría incrementarse del 40% a más del 80% para un tiempo de contacto hipotético de 10 min. Hoy en día en los procesos de ozonización clásica se busca optimizar la degradación de contaminantes buscando el equilibrio perfecto entre temperatura, el pH, la alcalinidad, concentración de O_3 . Pero otra forma de optimizar el proceso de ozonización clásica sería con el uso de catalizadores como $CuSO_4$, $NiSO_4$, ZnO y TiO_2 . Estos catalizadores son los usados en este estudio ya que en previos estudios se ha demostrado que aumentan el porcentaje de contaminante emergente degradado durante un tratamiento de ozonización clásica en aguas con compuestos de estructura similar al ibuprofeno.

3. METODOLOGÍA

En el siguiente apartado se detalla la metodología seguida durante estos ensayos, los procesos seguidos para llevar a cabo la calibración de los ozonizadores, así como la degradación del ibuprofeno con ozono y con catalizadores.

3.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

El proyecto se divide en cinco ensayos diferentes: O_3 /sin catalizador, $O_3/CuSO_4$, $O_3/NiSO_4$, O_3/ZnO , O_3/TiO_2 . En todos los ensayos se usó los mismos ozonizadores, el mismo esquema de proceso, concentraciones iguales de ibuprofeno mg/L y mismo procedimiento de análisis en la obtención de resultados usando un espectrofotómetro UV/Vis para medir la señal de absorbancia del ibuprofeno y así determinar el porcentaje de ibuprofeno degradado.

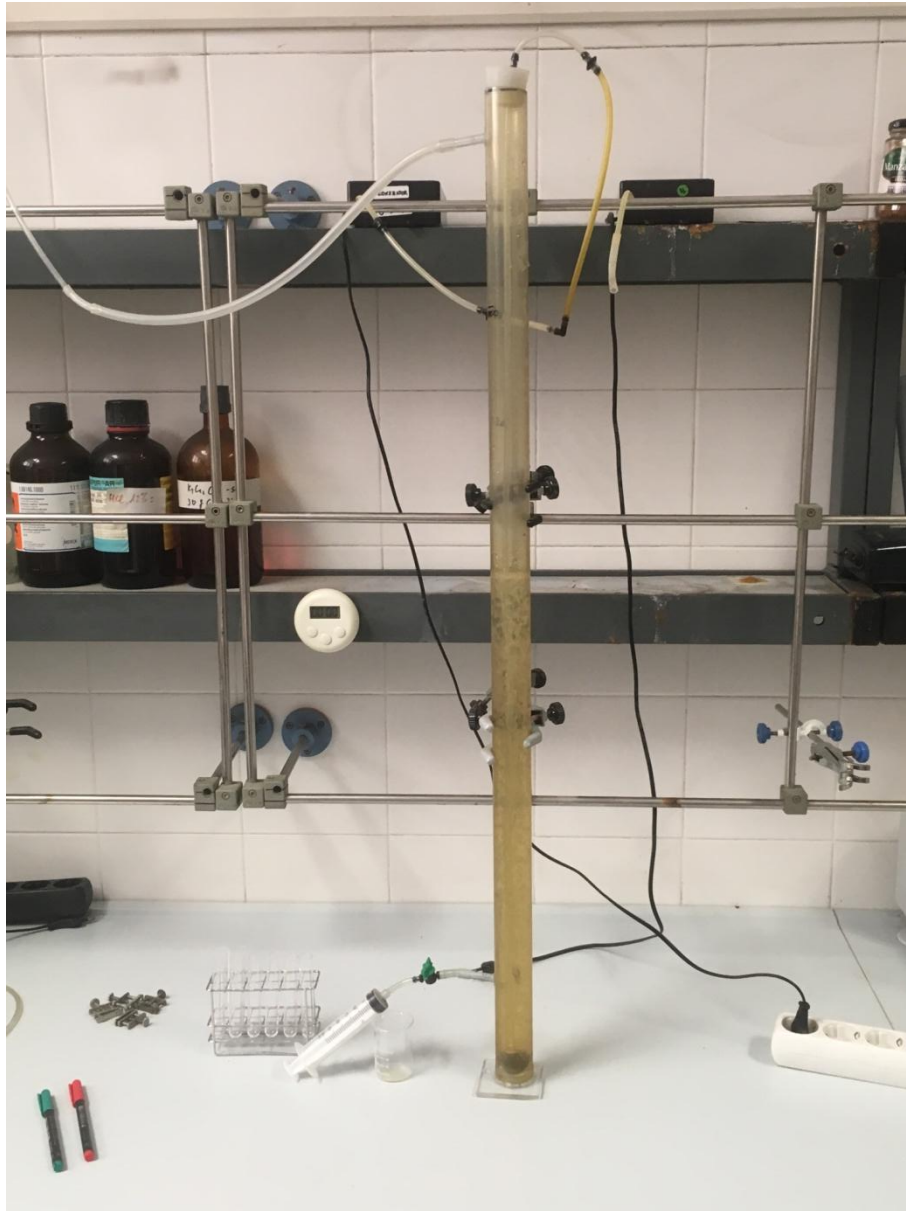
3.1.1. LABORATORIO EXPERIMENTAL

El proyecto se llevó a cabo en la Universitat Politècnica de València en el departamento de Ingeniería Química y Nuclear.

A continuación se muestra un listado enumerando todos los equipos y material de laboratorio usado durante el de este proyecto junto con una imagen del reactor de ozonización:

- 4 Generadores de ozono básico modelo G300.
- Espectrofotómetro UV/VISIBLE modelo 4255.
- Agitador magnético agimatic N y E con calefacción.
- Cronómetro digital.
- Celda de cuarzo de 10 mm.
- Imán para agitador magnético.
- Reactor: Cilindro de un 1 L de capacidad con una pequeña válvula en el inferior para la toma de muestras y otro orificio sin válvula para la salida del ozono.
- Difusor esférico.
- Soporte pie.
- Nuez doble.
- Pinzas "Triplex".
- Tubos de silicona autoclavables.
- Pinzas Hoffman.
- Conectores de tubo de unión y "T".

- Tapón de goma preperforado (1 perforación)
- Vasos de precipitados de 25, 50, 100 y 600 mL de capacidad.
- Matraces aforados de 100, 500, 1000 y 2000 mL de capacidad.
- Matraces Erlenmeyer de 100 y 250 mL de capacidad.
- Pipetas de 1, 2, 5, 10, 25 y 50 mL de capacidad.
- Pera de goma para pipetas hasta 100 mL.
- Bureta de 50 mL de capacidad.
- Tubos de ensayo.
- Gradilla.
- Jeringuilla para la extracción de muestras 30 mL.
- Guantes nitrilo.
- Espátula cuchara-plana.
- Varilla de vidrio.
- Embudo.
- Frasco lavador 1 L de capacidad.



Imágen 1: Reactor

3.1.2. REACTIVOS UTILIZADOS

Hay una gran cantidad de compuestos en cuanto a catalizadores inorgánicos para procesos de ozonización se refiere empezando por metales, matrices y óxidos de metal, pasando por catalizadores homogéneos o heterogéneos. En este proyecto donde la finalidad es degradar el ibuprofeno mediante ozonización catalítica se han elegido como catalizadores: CuSO_4 y NiSO_4 porque

se ha visto que el Cu(II) y Ni(II) consiguen degradar con un alto rendimiento compuestos con ácidos carboxílicos; [29] ZnO porque en estudios recientes se ha comprobado su alta afinidad en la degradación de ácidos benzoicos [30] y por último TiO₂ ya que últimamente se está demostrando su eficacia con otros fármacos parecidos al ibuprofeno como es el naproxeno. [31]

Todos los reactivos fueron comprados en la casa Sigma-Aldrich y BAKER ANALYZED (ác. Sulfúrico) y se usaron tal y como se recibieron. El Ibuprofeno usado era de la casa KERN PHARMA y se obtuvo de una farmacia.

Los catalizadores Sulfato de cobre (II) (CuSO₄), sulfato de níquel (II) (NiSO₄), óxido de titanio (IV) (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO) se compraron en la casa Sigma-Aldrich y fueron usados tal y como se recibieron.

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1. CALIBRACIÓN OZONIZADORES

Dado que para la realización de estos ensayos es necesario un aporte constante de ozono al proceso, se debe realizar una correcta calibración de los ozonizadores a usar. Se disponen de cuatro ozonizadores con un tiempo de funcionamiento de 15 minutos y ciclos de descanso de otros 15 minutos, por lo que se deben utilizar dos ozonizadores alternativamente para el aporte constante de ozono. Es decir, para disponer de un proceso controlado se escogerán dos ozonizadores con la producción de ozono similar.

OBTENCIÓN DEL CAUDAL

En primer lugar, se midió el caudal de cada ozonizador, para ello se llenó el reactor con 500 ml de agua (volumen con el que se trabajará en los ensayos para simular la presión que ejercería la disolución problema).

Por otra parte, a un recipiente de 1,5 L lleno de agua se le introdujo un tubo superior de salida de gases, por donde se escapará el ozono no reaccionado.

Finalmente se enciende el ozonizador, el ozono atraviesa el agua del reactor hasta llegar al depósito de medida de caudal, el cual a medida que se llena de gas se vacía su contenido de agua, y en función del tiempo y el volumen vaciado se calcula el caudal de gas generado por cada ozonizador.

Este proceso se repitió varias ocasiones para observar posibles variaciones en el caudal. Esta medida de caudal se repitió de forma periódica para asegurar la integridad de las medidas confirmando que se trabajó siempre bajo las mismas condiciones.

OBTENCIÓN DEL OZONO ACUMULADO EN EL REACTOR

A parte del caudal otro parámetro a medir fue la concentración de ozono producida por los ozonizadores. Una vez obtenidos estos dos parámetros se escogieron los dos ozonizadores con una producción de ozono y caudal parecida para ser usados en los ensayos, tal y como se mencionó en el apartado anterior.

PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

Para la obtención de la concentración de ozono se deben preparar las siguientes disoluciones (los cálculos y preparación de las disoluciones se encuentran en el Anexo 1):

- Disolución de ácido sulfúrico 9 M en 100 mL.
- Disolución de almidón.
- Disolución de yoduro de potasio al 2%.
- Disolución de tiosulfato de sodio 0.002 M.

Preparación de disoluciones para el calibrado de los ozonizadores

Disolución H_2SO_4 (9M) en 0.1L:

$$n(H_2SO_4) = [M] * V = 9 * 0.1 = 0.9 \text{ moles}$$

$$m(H_2SO_4) = n * Mr = 0.9 * 98 = 88.2 \text{ g}$$

$$m(\text{Ác. impuro}) = m(H_2SO_4) * \left(\frac{100}{\text{pureza}}\right) = 88.2 * \frac{100}{96} = 91.87 \text{ g}$$

$$V(\text{Ác. impuro}) = \frac{m(\text{Ác. impuro})}{1.84} = \frac{91.87}{1.84} = 49.93 \text{ mL}$$

Se midieron 49.93 mL de ácido sulfúrico que se enrasaron a 100mL.

Disolución $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.002M):

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = [M] * V = 0.1 * 0.1 = 0.01 \text{ moles}$$

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n * Mr = 0.01 * 248.17 = 2.48 \text{ g}$$

Se pesaron 2.48g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ que se enrasaron a 100mL, a continuación se tomaron 20mL de la disolución que se enrasaron a 1000mL para obtener la disolución deseada.

Disolución IK 2%:

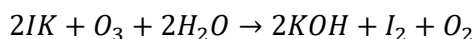
Se pesaron 20g de IK que se enrasaron a 1000mL.

Disolución de almidón:

Se pesó un gramo de almidón que se diluyó con 100mL de agua caliente para favorecer la dilución, sino sería muy costoso disolverlo sin calentar la disolución.

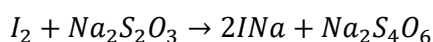
CALIBRACIÓN

Una vez preparadas las disoluciones se procedió a realizar la calibración de la concentración de ozono, para ello se introdujeron 500 mL de disolución de IK al 2 % en el reactor donde se da lugar la reacción:



Una vez iniciada la reacción en presencia de ozono se producirá hidróxido de potasio, yodo y oxígeno.

Durante el transcurso del ensayo se tomaron muestras de 20 mL cada 5 minutos durante 45 minutos. Los primeros 15 minutos con el ozonizador en marcha, 15 minutos de descanso del ozonizador y 15 minutos finales. A las muestras que fueron tomadas cada 5 minutos se les añadieron 0.25 mL de disolución de ácido sulfúrico 9 M, produciéndose un cambio cromático pasando la muestra de un color amarillo pálido a amarillo fuerte. Es después de ese cambio de color cuando se procedía a valorar la muestra con tiosulfato de sodio produciéndose la siguiente reacción:



Durante la valoración la disolución volverá a cambiar de amarillo fuerte a amarillo pálido, en este instante se añaden unas gotas de almidón, volviendo la disolución azul oscuro. Finalmente se continúa con la valoración hasta que se vuelva transparente la disolución, con el volumen de tiosulfato de sodio consumido para calcular la concentración de ozono.

Una vez realizados los cálculos pertinentes, con la concentración y caudal de los ozonizadores, se decidió que ozonizadores se utilizaron para la degradación del ibuprofeno.

3.2.2. RECTA DE CALIBRADO DEL IBUPROFENO

Para poder determinar la concentración de ibuprofeno cuando se degrade con el ozono es necesario realizar una recta de calibrado, para la cual se necesitaron disoluciones de ibuprofeno de concentraciones: 0.6, 1.2, 6, 12, 24, 30, 48 y 60 mg/L. Una vez preparadas las disoluciones se midieron en el espectrofotómetro UV/Vis con la celda de cuarzo de 10 mm.

El máximo de absorbancia para el ibuprofeno en agua está registrado a 220 nm pero en este proyecto a través de un barrido de las disoluciones empleadas, se trabajó a 210, 223 y 225 nm. Obtenidas las medidas de absorbancia, estas se graficaron frente a la concentración de ibuprofeno.

3.2.3. DEGRADACIÓN DEL IBUPROFENO

Una vez realizadas las rectas de calibrado se procedió a la elaboración de los ensayos de degradación del Ibuprofeno. Para ello se seleccionaron varias concentraciones de ibuprofeno a degradar siempre dentro de los rangos de las rectas de calibrado 1, 5, 12 y 48 mg/L de ibuprofeno en volúmenes de agua de 500 mL.

Se realiza el montaje del reactor, introduciendo los 500mL de disolución y comprobando previamente que la válvula de la toma de muestras esta cerrada. A continuación se introduce la tubería con el difusor de bola dentro del reactor sellando y dejando como única vía de salida del ozono la tubería superior, la cual se dirigirá a una zona ventilada con extracción. A continuación, se conectan la tubería del ozonizador que se utilizará los primeros 15 minutos, dejando preparada la tubería del segundo ozonizador, que se irá intercambiando cada 15 minutos.

Se tomaron muestras a tiempo 0, 1, 2, 5 min y a partir de los 5 min se tomaron entre 5-15 min durante 50-90 min. Una vez tomadas las muestras se llevaron a analizar al espectrofotómetro, al igual que para la recta de calibrado las medidas fueron registradas a las mismas longitudes de onda. Las absorbancias obtenidas de estos ensayos junto con las rectas de calibrado permitieron obtener las concentraciones de ozono y de ahí el porcentaje final de ibuprofeno degradado.

3.2.4. DEGRADACIÓN IBUPROFENO CATALIZADA

Para el proceso de degradación del ibuprofeno mediante ozonización catalizada se decidió usar distintas cantidades de catalizador 2, 20 y 200 ppm. Para determinar cuánto varía la medida del espectrofotómetro con los catalizadores. Se preparan las disoluciones y se miden a 210, 223 y 225 nm. Una vez tomadas las medidas se procede a realizar el mismo proceso que para la degradación de ibuprofeno sin catalizar, a excepción de que se añaden en el reactor los gramos correspondientes, y se sigue el mismo proceso mencionado en el punto anterior.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este punto se muestran y discuten los resultados obtenidos en los diferentes ensayos.

4.1. CALIBRADO OZONIZADORES

4.1.1. CAUDAL

En primer lugar se han realizado los cálculos para la obtención de los caudales de los ozonizadores para decidir, una vez obtenidos todos los parámetros necesarios, que ozonizadores se utilizarán en la degradación.

La Tabla 3 muestra los caudales obtenidos en los tres ensayos. Durante el transcurso de las degradaciones y una vez seleccionados los ozonizadores, se realizan varias pruebas de caudal para comprobar que el ozonizador se encuentra en los mismos valores.

Tabla 3: Ensayos de Caudal

Ensayo	1		2		3		
	Ozonizador	Tiempo	Caudal L/min	Tiempo	Caudal L/min	Tiempo	Caudal L/min
1		10'20"	0,14	12'18"	0,12	5'48"	0,25
2		2'25"	0,62	2'34"	0,58	2'03"	0,73
3		5'29"	0,28	5'17"	0,28	6'07"	0,24
4		2'16"	0,66	2'24"	0,62	2'23"	0,63

4.1.2. OZONO ACUMULADO EN EL REACTOR

Siguiendo los pasos explicados en el apartado de *OBTENCIÓN DEL OZONO ACUMULADO EN EL REACTOR*, se han obtenido los siguientes gráficos, que determinan la media de producción de ozono de cada catalizador. Para ello se han realizado dos calibraciones para cada ozonizador. A la vista de los resultados de caudal se escogió a combinar los ozonizadores 1 y 3 o los ozonizadores 2 y 4 para la realización de los ensayos.

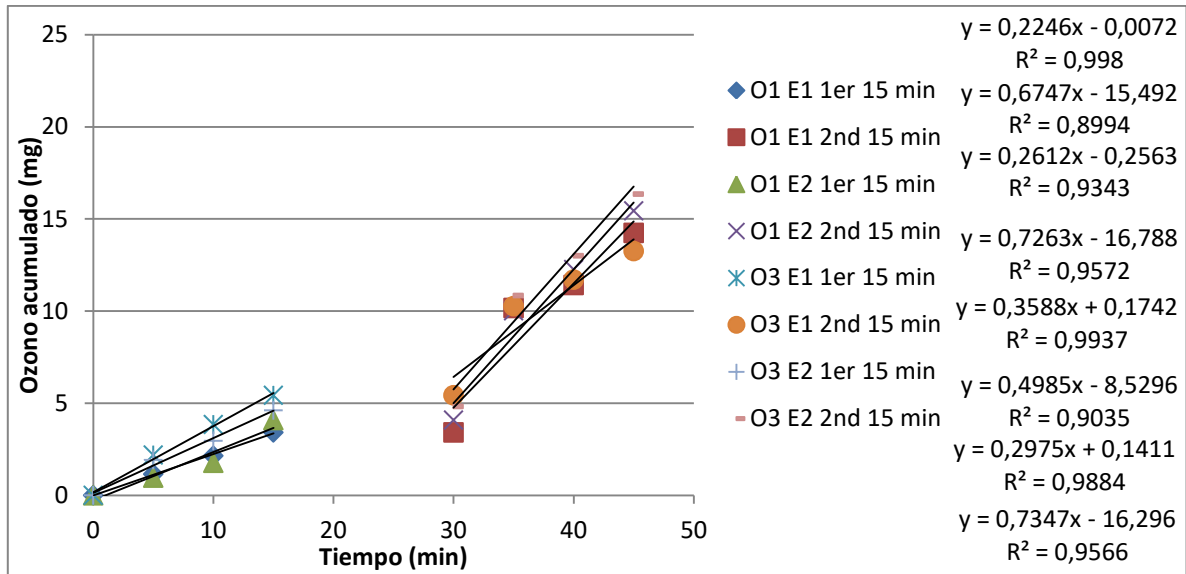


Gráfico 1: Calibración ozonizadores O1 y O3 ensayos 1 y 2.

En el Gráfico 1: Calibración ozonizadores O1, haciendo una media de las dos rectas de calibrado se obtiene la producción media de ozono las cuales son:

Tabla 4: Mg de Ozono/min ozonizadores O1 y O3 ensayos 1 y 2

Ensayo	Ozonizador 1 mg de Ozono/min	Ozonizador 3 mg de Ozono/min
1	0.45	0.42
2	0.49	0.51

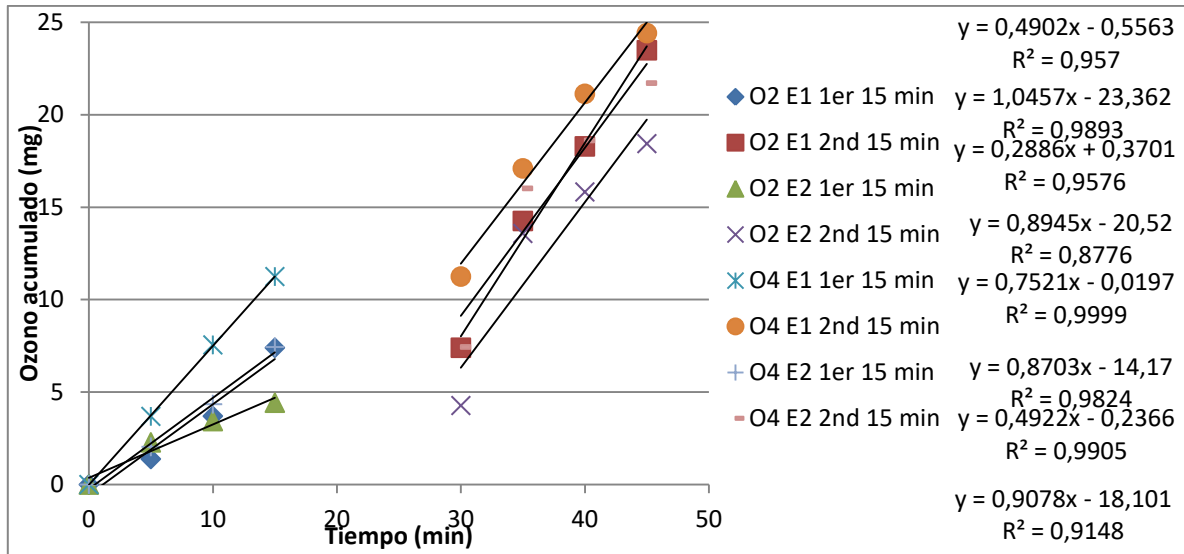


Gráfico 2: Calibración ozonizadores O2 y O4 ensayo 1 y 2

En el Gráfico 2: Calibración ozonizadores O2 y O4 ensayo 1, haciendo una media de las dos rectas de calibrado se obtiene la producción media de ozono las cuales son:

Tabla 5: Mg de Ozono/min Ozonizador 2

Ensayo	Ozonizador 2 mg de Ozono/min	Ozonizador 4 mg de Ozono/min
1	0.76	0.81
2	0.59	0.7

4.1.3 SELECCIÓN OZONIZADORES

Para poder escoger y comparar mejor los resultados obtenidos con anterioridad se han graficado en conjunto los datos obtenidos. En primer lugar a la vista de los resultados del apartado anterior se ha decidido, comparar los ozonizadores 1 y 3 y los 2 y 4, que serían las dos posibilidades con las que se puede trabajar. En el Gráfico 1 aparecen representados los ozonizadores 1 y 3 de ambos ensayos. Durante los ensayos se midieron varias veces durante la parada de los ozonizadores para comprobar, que a partir del minuto 15 hasta el 30, vuelve a iniciarse el degradado y no ha habido cambio en la concentración.

Como se puede observar en los gráficos anteriores, en los gráficos de los segundos ensayos se realizaron medidas durante el descanso de los ozonizadores para comprobar que no se produce reacción y permanece en valores próximos. Los ozonizadores 1 y 3 tienen valores más próximos entre sí como se observa en el Gráfico 2. Los ozonizadores 2 y 4 también presentan valores próximos entre sí, pero no tanto como los ozonizadores 1 y 3 entre sí, como se observa en el Gráfico 2. A pesar de que entre los ozonizadores 1 y 3 hay menos diferencia entre sí, como se observa en la Tabla 3:

Ensayos de Caudal el ozonizador 1 en dos de los tres ensayos se han obtenido resultados similares, pero en un tercer ensayo se ha obtenido el doble de caudal, siendo el ozonizador 3 el de menor caudal de los cuatro. Una situación similar se plantea con el ozonizador 2, en las que se han obtenido medidas similares, pero con un ligero aumento en el tercer ensayo. Los ozonizadores 1 y 4 se han mantenido dentro de rangos similares variando ligeramente.

Tabla 6: Mg de ozono/min de los ozonizadores

Ozonizador	Ensayo 1 (mg ozono/min)	Ensayo 2 (mg/ ozono/min)
1	0.45	0.49
2	0.76	0.59
3	0.42	0.51
4	0.81	0.7

Además en la, se puede ver como los mg de ozono generados son mayores en los ozonizadores 2 y 4 que con los ozonizadores 1 y 3. Por lo tanto para la realización de los ensayos de degradación y degradación catalizada de ibuprofeno se han seleccionado los ozonizadores 2 y 4. Aunque los ozonizadores 1 y 3 muestren valores más similares entre sí que los 2 y 4, los ozonizadores 2 y 4 presentan un caudal mayor, una mayor generación de ozono y el ozonizador 2, el caudal varía mucho menos que el ozonizador 3 que llega a doblar el caudal respecto a los otros ensayos en el tercer ensayo.

4.2 RECTA DE CALIBRADO

Una vez se realizaron las disoluciones para realizar la recta de calibrado se tomaron las medidas a cada concentración. En un primer lugar se disponía de un espectrofotómetro (Spectrometer UV-2005) en el laboratorio donde se realizaron los ensayos, pero a la hora de tomar las medidas había grandes fluctuaciones en la absorbancia medida, se realizaron varias pruebas y finalmente se decidió desechar los datos del espectrofotómetro y utilizar otro espectrofotómetro del departamento que tras varias pruebas mostraban resultados coherentes. Los resultados obtenidos a las diferentes longitudes de onda se presentan en el siguiente gráfico:

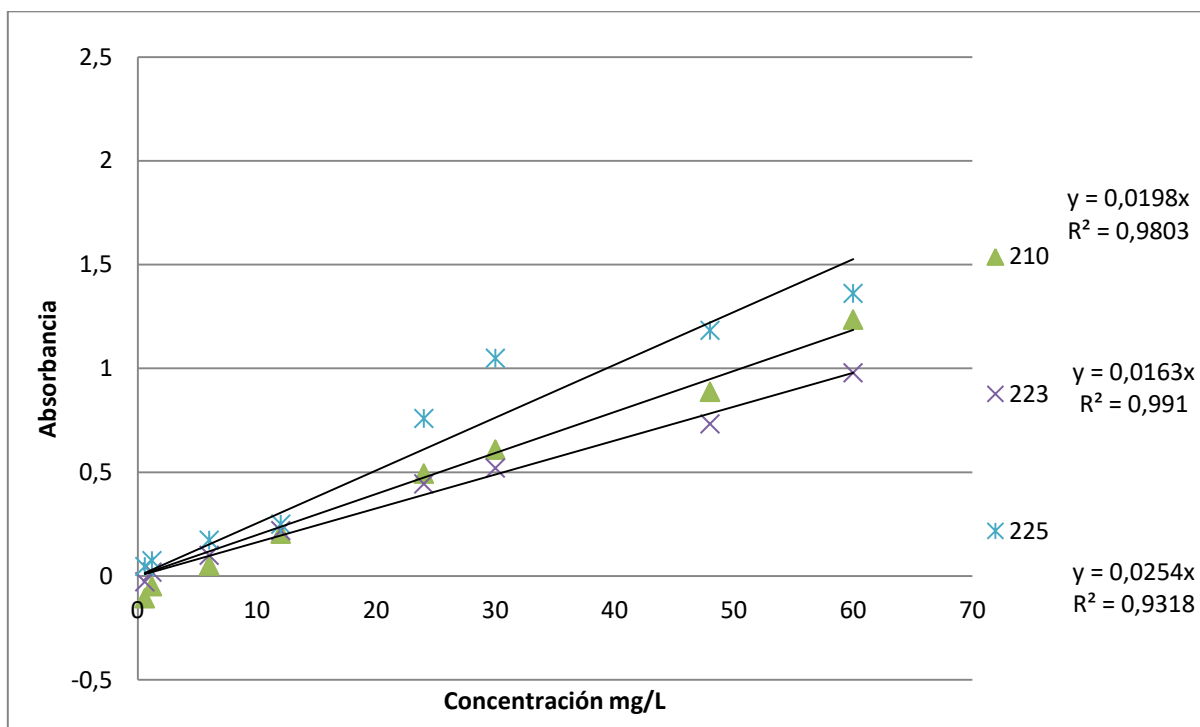


Gráfico 3: Rectas de calibrado Ibuprofeno

Con las ecuaciones de cada recta se han obtenido las ecuaciones para obtener la concentración de ibuprofeno en base a la absorbancia:

$$210nm \rightarrow x = \frac{y}{0.0215}$$

$$223nm \rightarrow x = \frac{y}{0.0162}$$

$$225nm \rightarrow x = \frac{y}{0.0236}$$

4.3 DEGRADACIÓN DE IBUPROFENO

Obtenidas las rectas de calibrado las rectas de calibrado se ha procedido con los ensayos de degradación del ibuprofeno. Durante la realización de esta serie de ensayos se presentaron ciertos problemas. En primer lugar se realizaron los ensayos con 1 g/L en 500 mL de ibuprofeno efervescente, pero al iniciar el reactor con la puesta en marcha del ozonizador la columna se llena de espuma rebosando por la salida de ozono imposibilitando la realizar el ensayo a tan alta concentración, después de varias pruebas a diferentes concentraciones se toma la decisión de realizar ensayos a concentraciones de ibuprofeno de 1, 5, 12 y 48 mg/L teniendo en cuenta la recta de calibrado, y que los valores óptimos de absorbancia para un espectrofotómetro no deben superar el valor de 1. A continuación se muestran los ensayos realizados a diferentes concentraciones, los gráficos de absorbancia frente a tiempo y el rendimiento obtenido en la degradación.

4.3.1 Concentración Ibuprofeno 1 mg/L

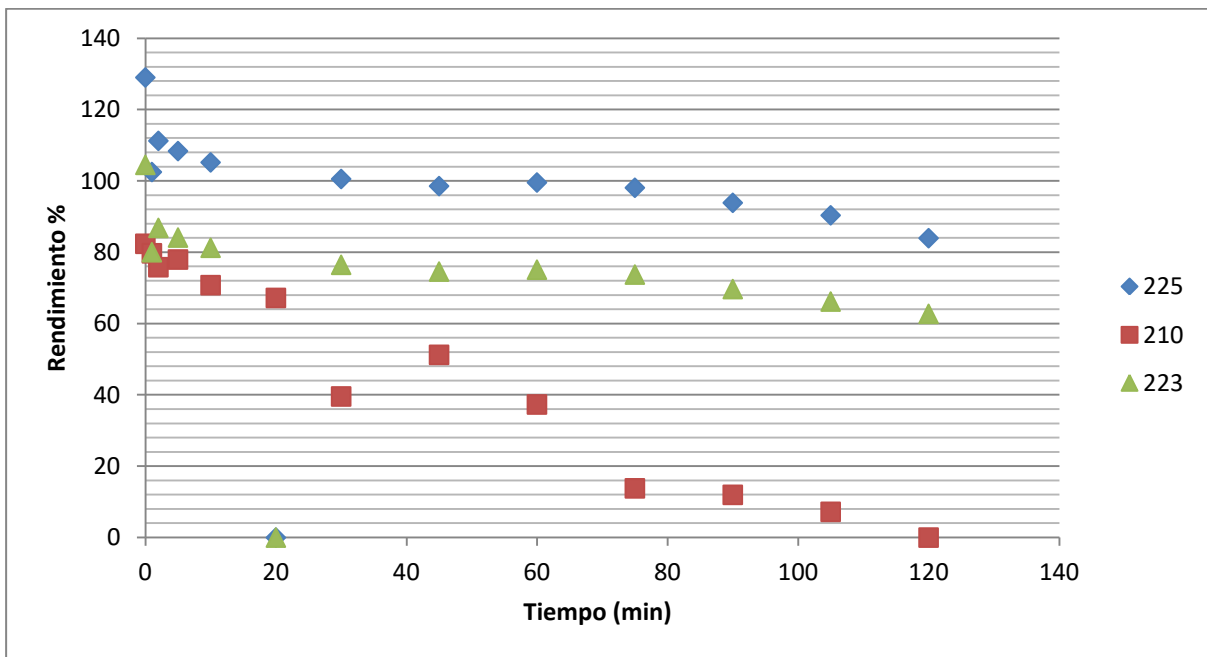


Gráfico 4: Rendimiento degradación 1 mg/L

Los resultados obtenidos que se muestran en el Gráfico 4 no refleja que haya habido degradación, es más se produce un aumento de la absorbancia con un pico extraño en el minuto 20. Esto puede deberse a la sensibilidad del espectrofotómetro que a concentraciones tan bajas no detecte correctamente el ibuprofeno. Además se produce un descenso del rendimiento del proceso.

4.3.2 Concentración Ibuprofeno 5 mg/L

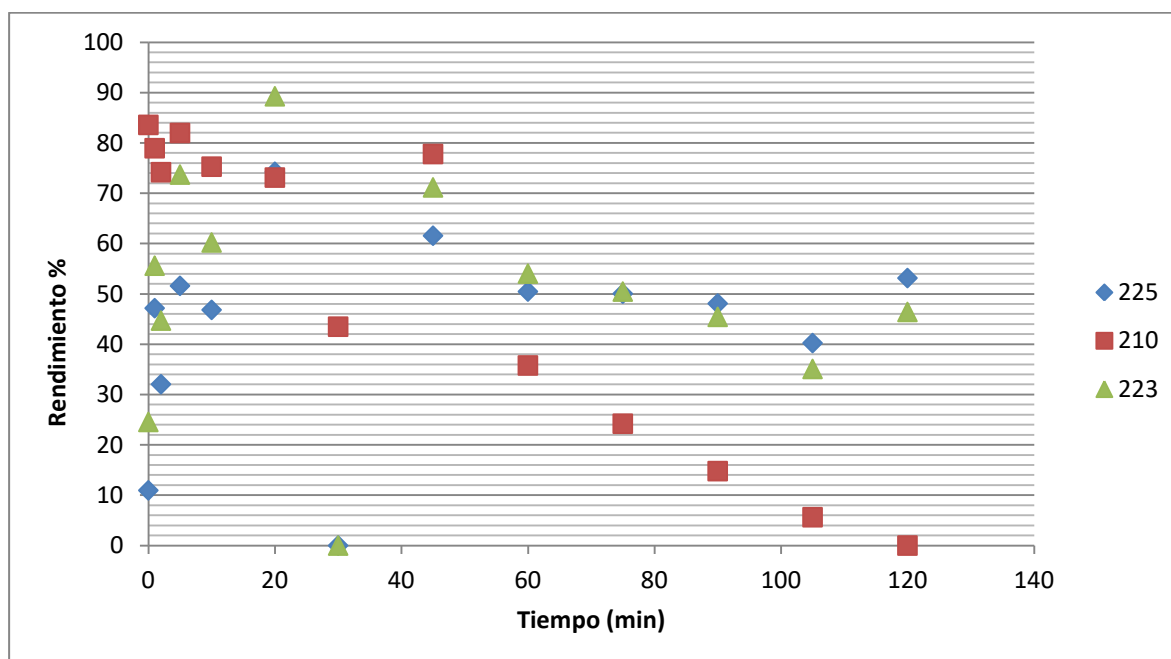


Gráfico 5: Rendimiento degradación 5 mg/L

Para la siguiente concentración de 5 mg/L se han obtenido resultados similares al caso anterior en el caso de la longitud de onda de 210 nm como muestra el Gráfico 5. En cambio a esta concentración a 223 y 225 nm de longitud de onda en los momentos iniciales sí que presentan cierta degradación, pero a tiempos largos de reacción vuelve la inestabilidad con ligeros aumentos en la absorbancia. Además se produce un aumento del rendimiento desde el instante inicial hasta el minuto 45, que se considera como el punto de rendimiento más alto alrededor del 60-70%, ya que hay varios valores atípicos posiblemente producidos por alguna contaminación. Una vez pasado el minuto 45 se produce un ligero descenso en el rendimiento hasta mantenerse en un 40-50% de rendimiento.

4.3.3 Concentración Ibuprofeno 12 mg/L

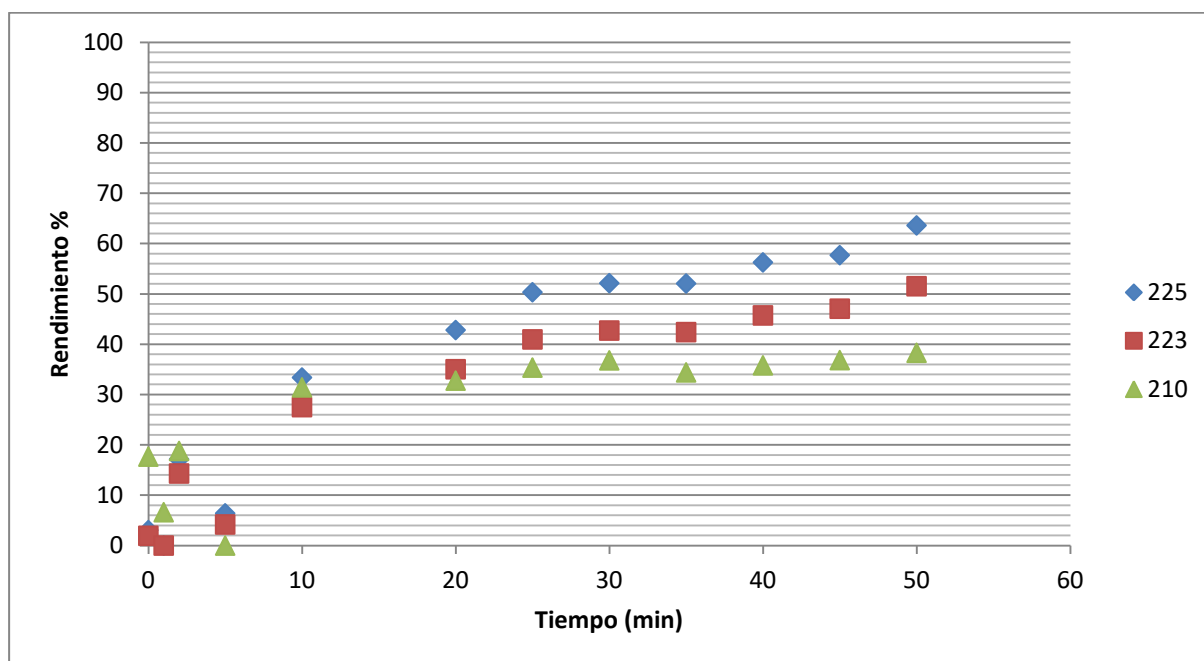


Gráfico 6: Rendimiento degradación 12 mg/L

Observando los resultados mostrados en el Gráfico 6 en este caso sí que se observa un gran descenso en la absorbancia desde el inicio de la reacción. Se puede ver como en los primeros 10 minutos hay algo de inestabilidad en las medidas, que pueden deberse a la agitación producida por el ozono al iniciar la reacción, ya que la reacción se agita por el propio burbujeo producido del ozono. Para el rendimiento se observan resultados satisfactorios, un aumento del rendimiento hasta el minuto 25 aproximadamente para permanecer constante. Dependiendo de la longitud de onda se obtiene un rendimiento del 35% para 210 nm, 40-45% para 223 nm y un 50-60% para 225 nm.

4.3.4 Concentración Ibuprofeno 48 mg/L

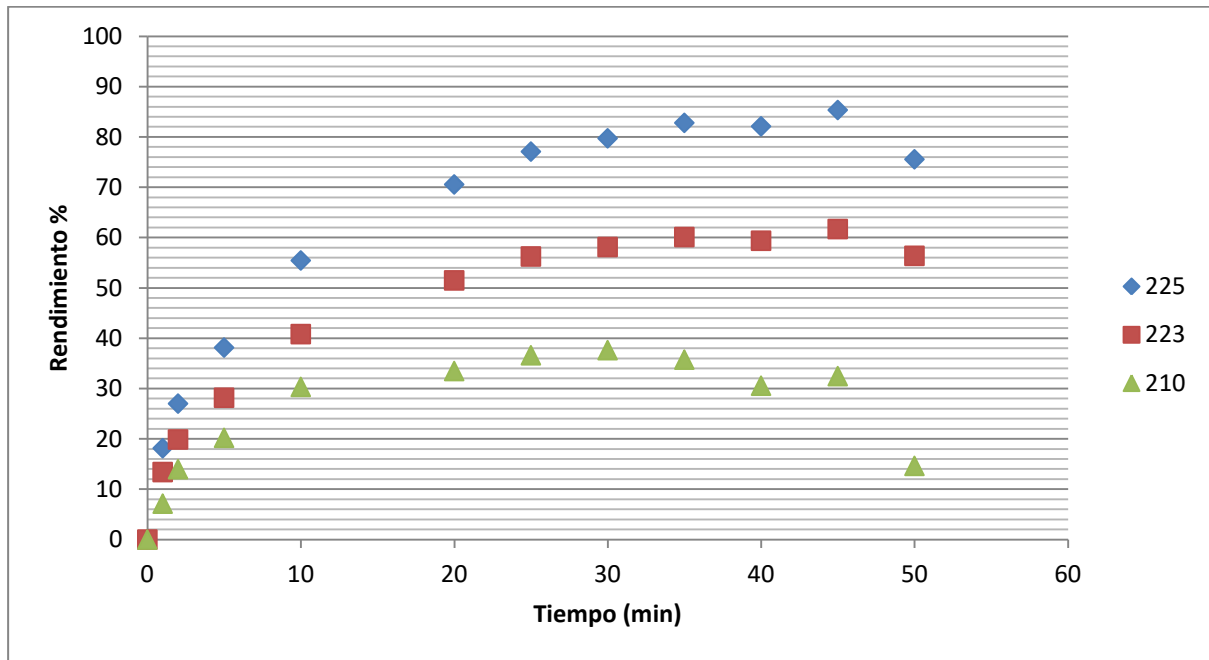


Gráfico 7: Rendimiento degradación 48 mg/L

A la vista de los resultados del Gráfico 7 se prolongó la reacción durante una hora más para observar el comportamiento, es decir si permanece constante finalmente o se puede seguir degradando el ibuprofeno con un mayor tiempo de reacción. Las medidas se tomaron 24 h después de la realización del experimento, habiendo dejado las muestras bajo refrigeración.

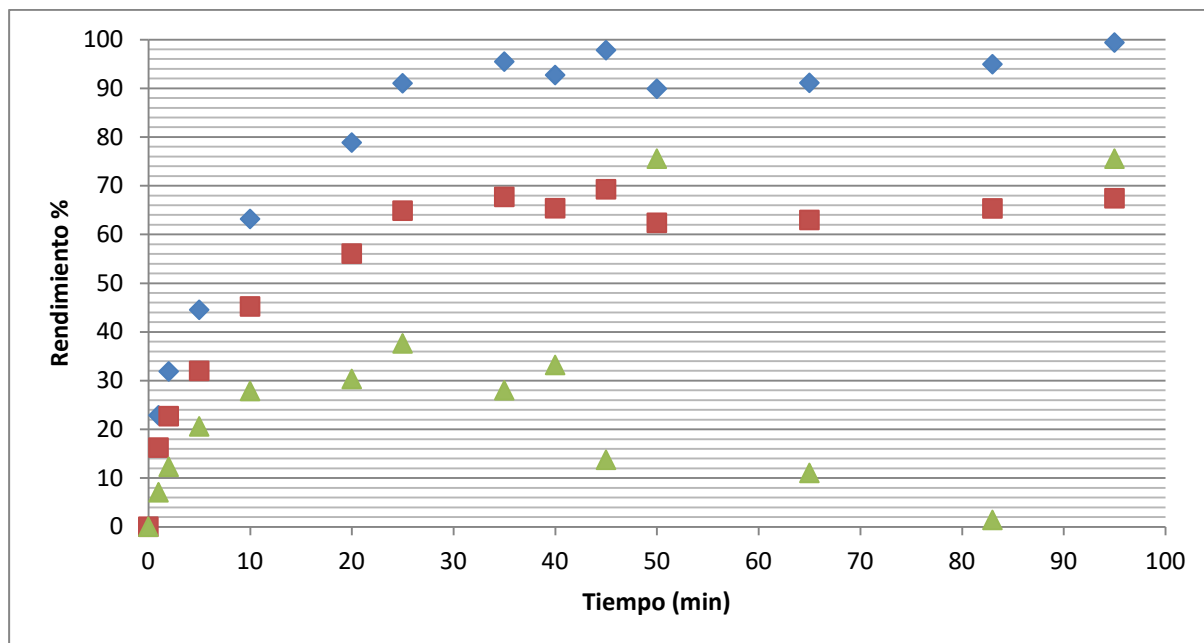


Gráfico 8: Rendimiento degradación 48 mg/L medida a las 24 h

El Gráfico 8 muestra como aparentemente un mayor tiempo de reacción no se obtendrá una mayor degradación del ibuprofeno y que con un tiempo de reacción de unos 25 min se llega al rendimiento máximo, alrededor del 60% las medidas tomadas a 223 nm y obteniendo casi un 100% de rendimiento con las medidas tomadas a 225 nm. Hay que tener en cuenta que se tratan de las mismas muestras medidas en el mismo momento a las tres longitudes de onda, ya que el espectrofotómetro podía registrar varias longitudes de onda para cada medida.

Además observando los resultados generales con las medidas a 210 nm de longitud de onda del espectrofotómetro, se están obteniendo resultados no coherentes, con diferencias a las medidas tomadas a 223 y 225 nm, probablemente por no ser la longitud de onda más óptima de medida para el ibuprofeno. Por lo tanto, para los siguientes ensayos se ha descartado la medida a 210 nm realizado medidas a 223 nm.

4.4 CINÉTICA DEGRADACIONES

En el siguiente apartado se encuentra la cinética de las degradaciones realizadas, para ello con los resultados anteriores se han graficado para observar que cinética predomina ya sea orden 0, 1 o 2. Para ello se han graficado concentración frente a tiempo, logaritmo natural de la concentración frente al tiempo y la inversa de la concentración frente al tiempo, respectivamente para cada orden. A la vista de los resultados obtenidos a 1 mg/L se decidió no presentar la cinética de estos ensayos ya que debido a las fluctuaciones no se obtienen resultados coherentes.

4.4.1 Orden 0

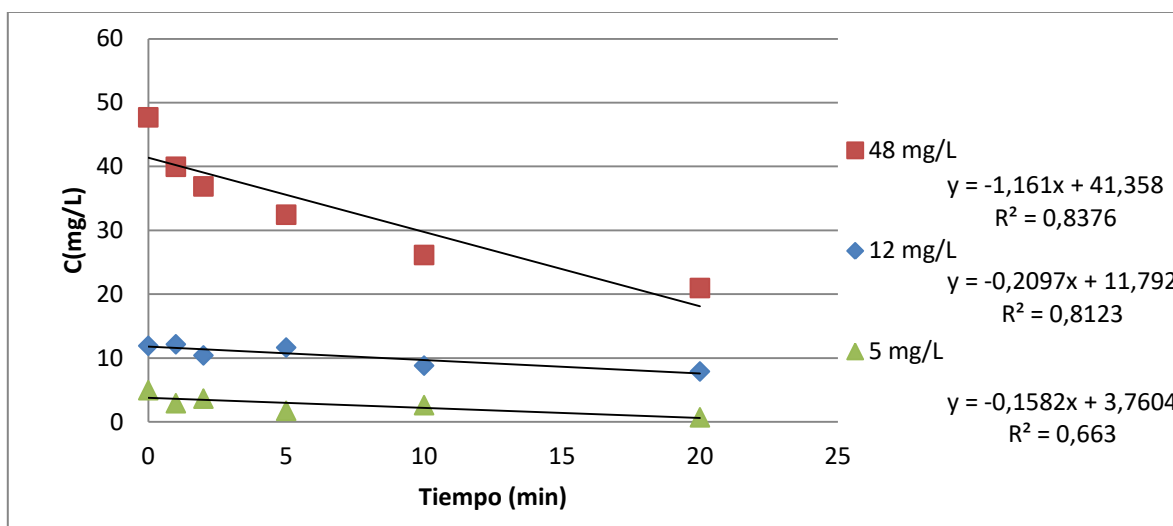


Gráfico 9: Cinéticas orden 0

4.4.2 Orden 1

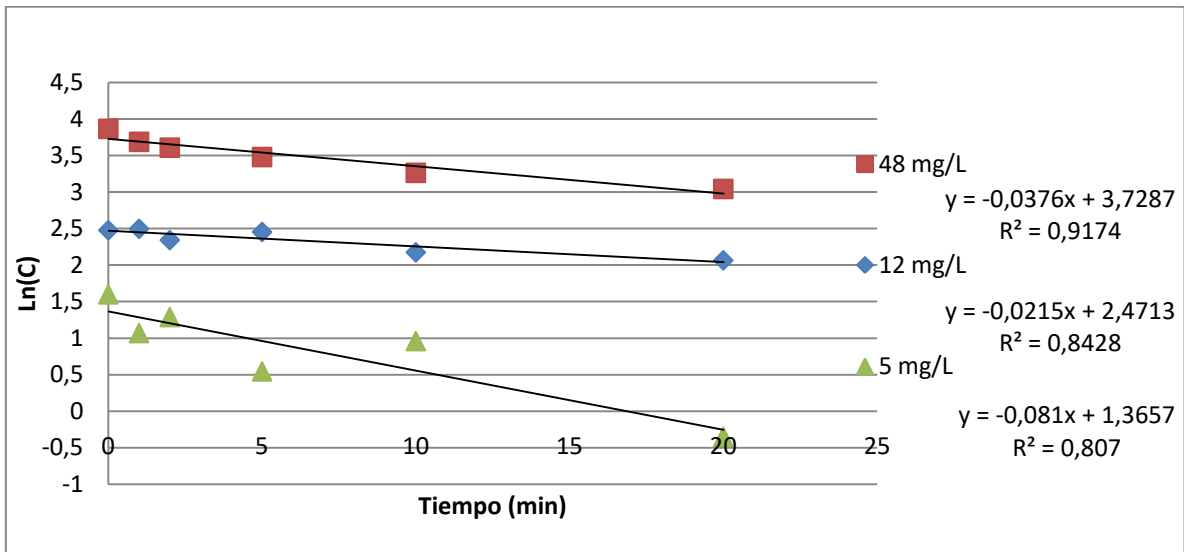


Gráfico 10: Cinéticas orden 1

4.4.3 Orden 2

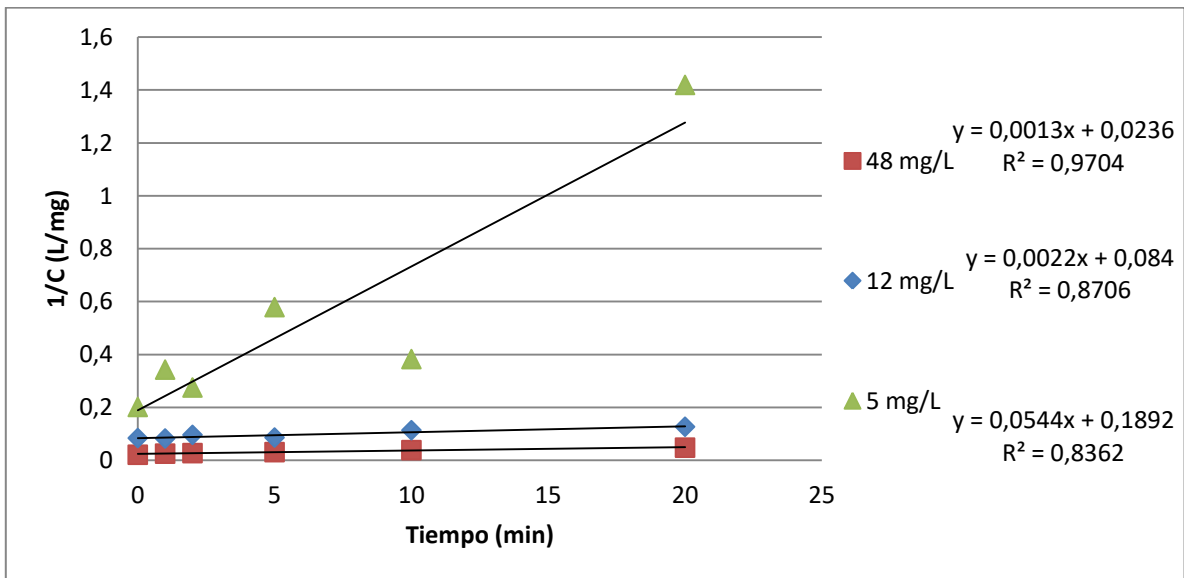


Gráfico 11: Cinéticas orden 2

Tabla 7: Kobs cinéticas a 48, 12 y 5 mg/L

Kobs	48 mg/L	12 mg/L	5 mg/L
Orden 0	-1.161 mg/min·L	-0.2097 mg/min·L	-0.1582 mg/min·L
Orden 1	-0.0376 1/min	-0.0215 1/min	-0.081 1/min
Orden 2	0.0013 L/min·mg	0.0022 L/min·mg	0.0544 L/min·mg

A la vista de los resultados de los Gráfico 9, Gráfico 10 y Gráfico 11, la cinética que mejor se ajusta a las reacciones realizadas se trata de la cinética de orden 2. Como se puede observar a medida que aumentamos el orden las rectas tienen una mayor R^2 , además las degradaciones a 48 y 12 mg/L muestran comportamientos muy similares. Por lo tanto el orden que más se ajusta es el de orden 2, con el cual se han obtenido las cinéticas de las reacciones catalizadas.

4.5 DEGRADACIÓN CATALIZADA DE IBUPROFENO

Para las degradaciones catalizadas, no solo se han realizado las reacciones catalizadas. Se han vuelto a realizar para cada degradación catalizada otra degradación sin catalizadores para poder contrastar bien los datos obtenidos. A continuación se muestran los resultados obtenidos para las reacciones catalizadas. A partir de los resultados de la degradación sin catalizar se ha decidido mostrar solo los resultados medidos a 223 nm. Durante los ensayos cada ensayo se realizó utilizando los ozonizadores 2 y 4, cambiando cada 15 min de ozonizador utilizando las producciones medias de la Tabla 6.

4.5.1 Sulfato de cobre (II) CuSO_4

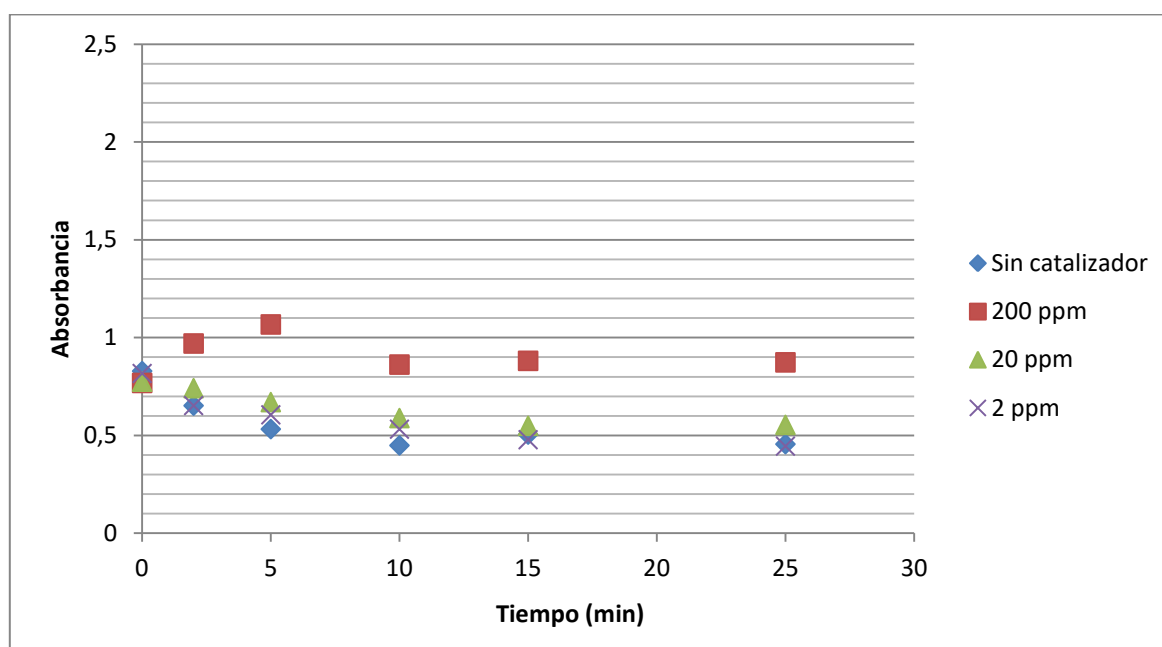


Gráfico 12: Degradación ibuprofeno 48 mg/L catalizada con CuSO_4 medida a 223 nm

Como se observa en el Gráfico 12 y el Gráfico 13 a excepción del caso catalizado con 200 ppm los resultados de absorbancia son similares al obtenido sin catalizador, pero obteniendo mejores rendimientos cuando la reacción no está catalizada. Observando los rendimientos se comprueba que el mayor rendimiento es de la reacción sin catalizar, y según aumenta la concentración del catalizador se obtienen peores resultados, donde a 2 ppm desciende el rendimiento al 45%, a 20 ppm al 30% y con 200 ppm no llega al 20%.

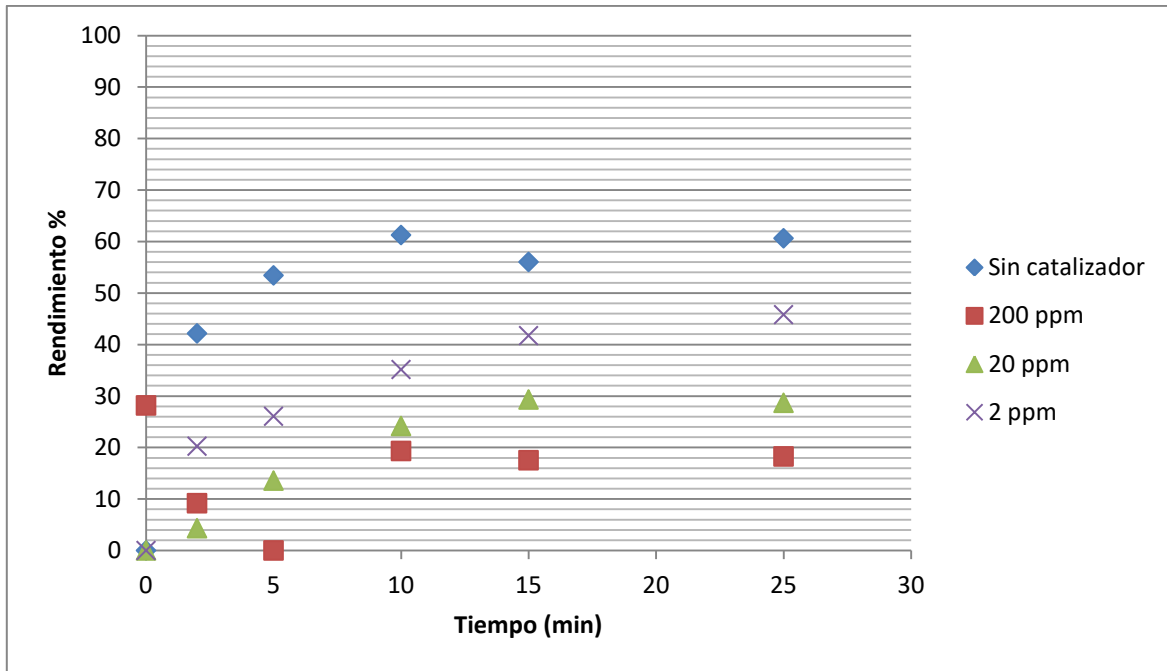


Gráfico 13: Rendimiento degradación ibuprofeno 48 mg/L catalizada con CuSO_4 medida a 223 nm

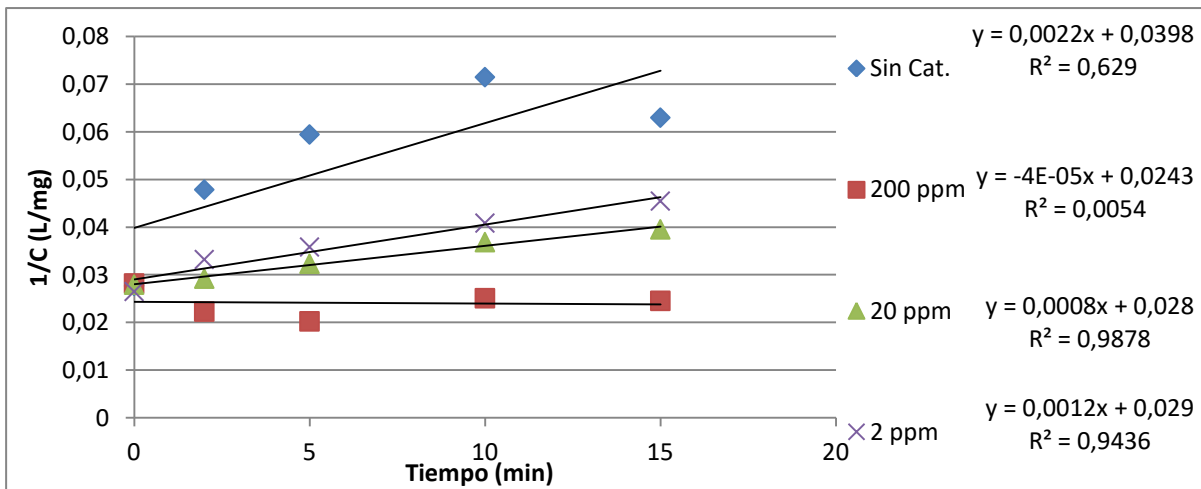


Gráfico 14: Cinética de reacciones catalizadas con CuSO_4

Se puede observar que las velocidades de reacción, a medida que aumenta la concentración de catalizador cada vez son menores pues la pendiente de las curvas disminuye hasta valores cercanos a la mitad de los valores alcanzados por la reacción sin catalizador.

4.5.2 Sulfato de níquel (II) NiSO₄

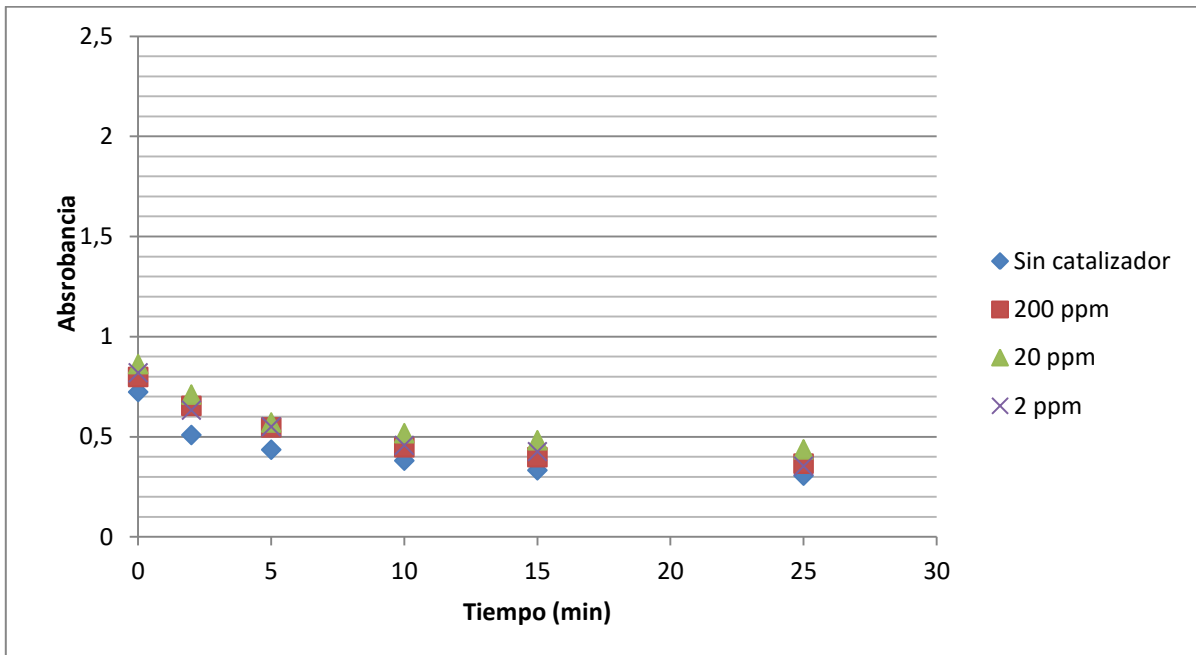


Gráfico 15: Absorción degradación ibuprofeno 48 mg/L catalizada con NiSO₄ medida a 223 nm

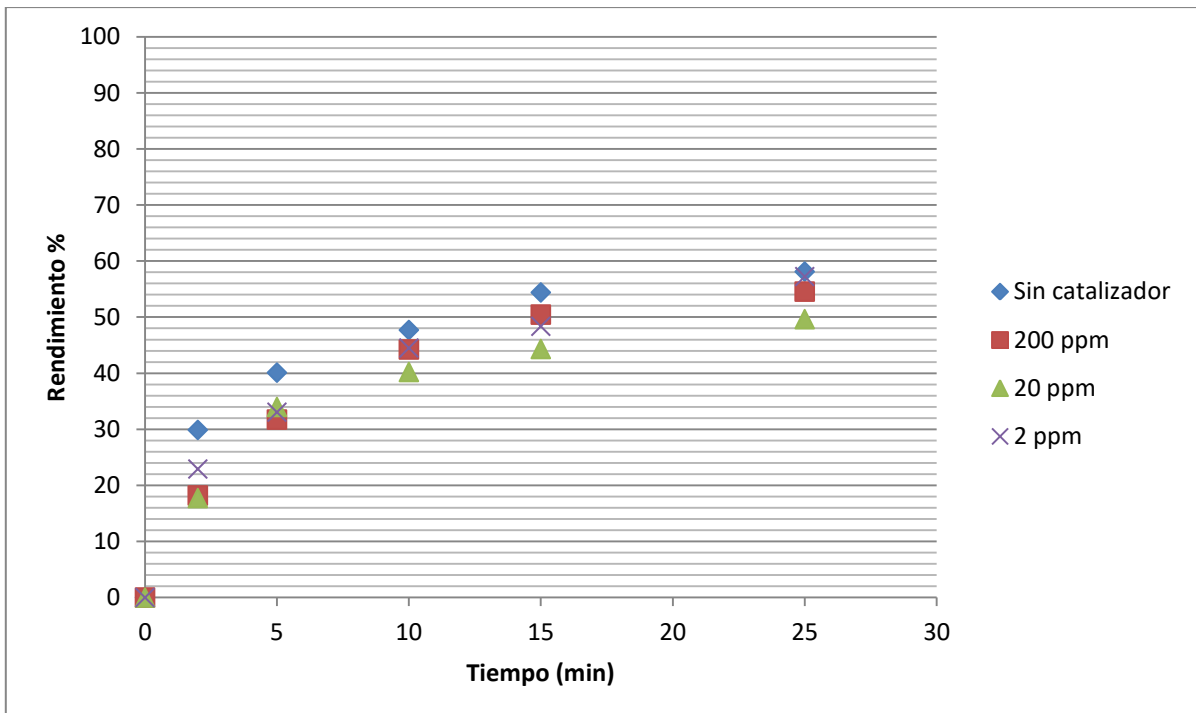


Gráfico 16: Rendimiento degradación ibuprofeno 48 mg/L catalizada con NiSO₄ medida a 223 nm

En este caso se han obtenido resultados muy nítidos, como se puede observar en el Gráfico 15, y el Gráfico 16: Rendimiento degradación ibuprofeno 48 mg/L catalizada con NiSO₄ medida a 223 nm, a la vista de los resultados, muy similares entre sí, aunque la reacción catalizada sigue siendo en la que mejores resultados se están obteniendo, a 2 ppm se obtienen resultados casi idénticos sobre el 58% de rendimiento, y a 200 ppm y 20 ppm ligeramente menores, 55 y 50% respectivamente.

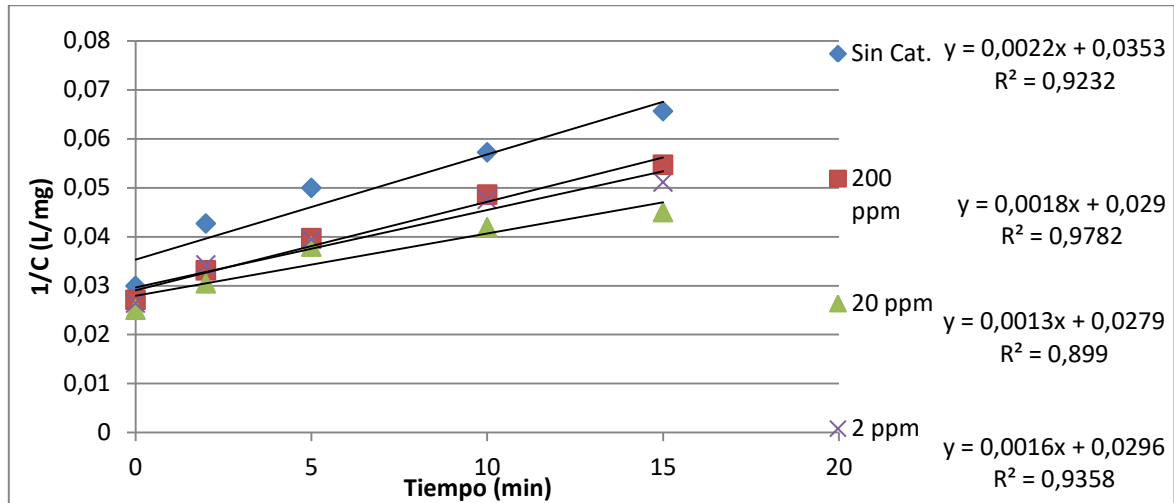


Gráfico 17: Cinética de reacciones catalizadas con NiSO₄

En este caso, las velocidades son muy parecidas con valores de 0.0022 L/(min·mg) para la reacción sin catalizador y entre 0.0013 y 0.0018 L/(min·mg) para el resto de reacciones catalizadas. En este caso, los valores finales de concentración, dada que la velocidad es semejante, también son parecidos entre sí.

4.5.3 Óxido de titanio (IV) TiO₂

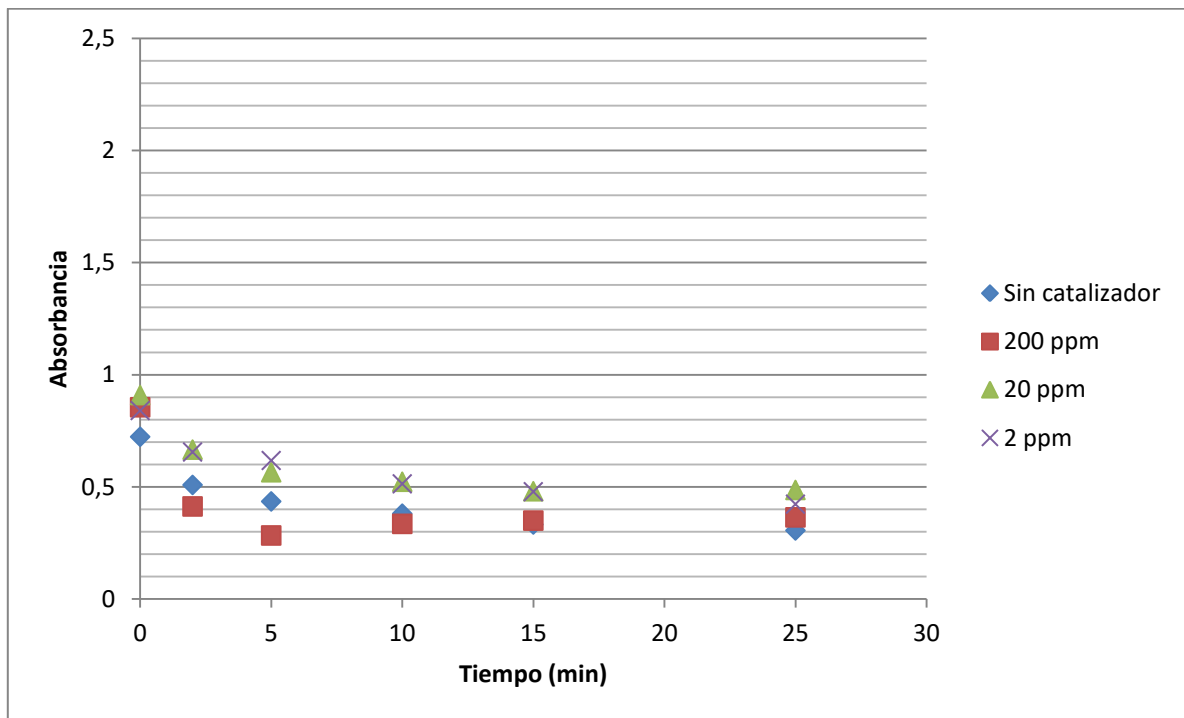


Gráfico 18: Absorción degradación ibuprofeno 48 mg/L catalizada con TiO₂ medida a 223 nm

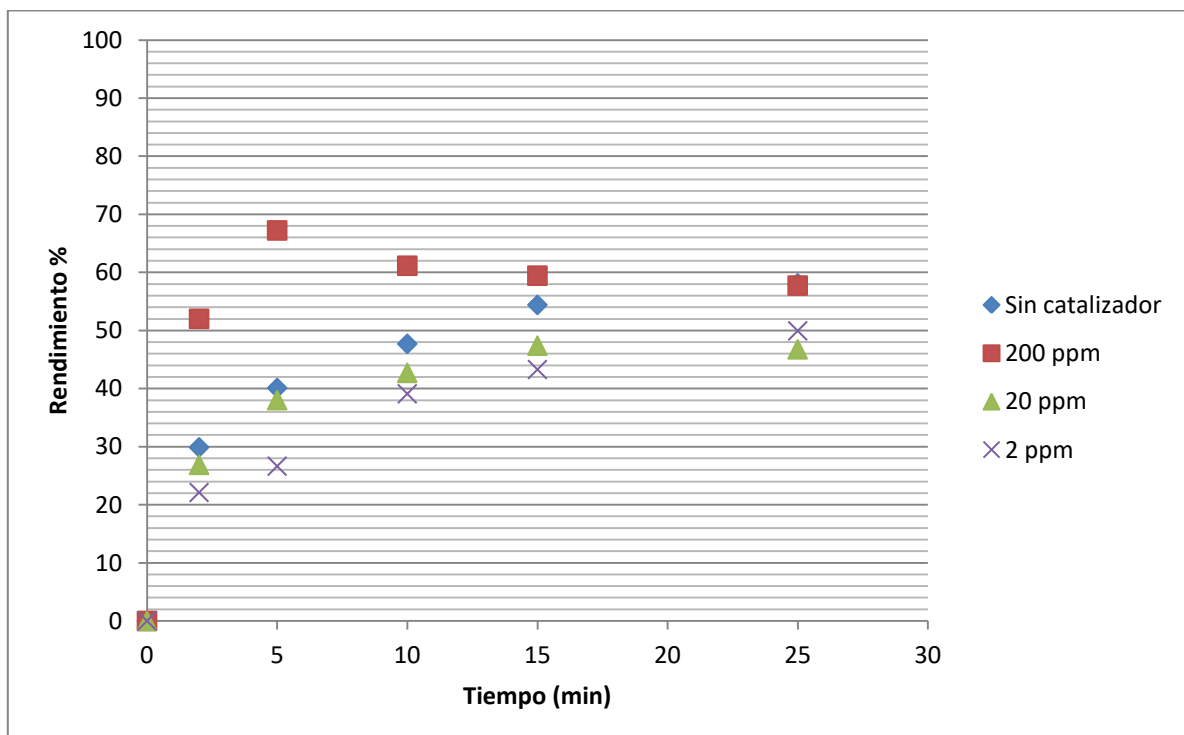


Gráfico 19: Rendimiento degradación ibuprofeno 48 mg/L catalizada con TiO₂ medida a 223 nm

Como se puede observar para este ensayo catalizado inicialmente se han obtenido mejores resultados con la reacción catalizada a 200 ppm, hasta el minuto 10 aproximadamente que se produce un ligero aumento en la absorción y una ligera disminución en el rendimiento de la reacción. Como se observa en el Gráfico 18 y el Gráfico 19. La reacción no catalizada mantiene su comportamiento habitual y alcanza el 58% de rendimiento al igual que la de 200 ppm que aumenta el rendimiento respecto a otros casos. En cambio las reacciones a 2 y 20 ppm sufren un ligero descenso en el rendimiento 50 y 45% respectivamente.

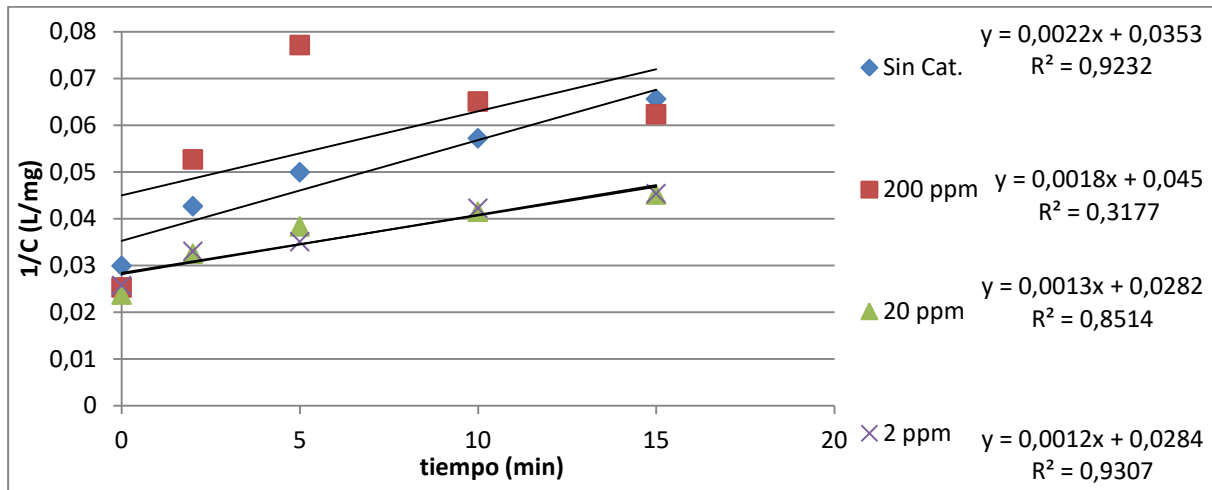


Gráfico 20: Cinética de reacciones catalizadas con TiO2

Empleando TiO₂ se presenta un salto brusco en el comportamiento de la reacción pues trabajando con concentraciones de 2 y 20 mg/L los resultados son iguales entre sí, es decir, no hay cambio de comportamiento aún con concentraciones de TiO₂ 10 veces mayores, pero con concentraciones elevadas se produce un comportamiento anómalo de la disolución. La reacción en todo caso vuelve a ser más lenta con catalizador que sin él como se aprecian en los valores de las pendientes del gráfico.

4.5.4 Óxido de zinc (II) ZnO

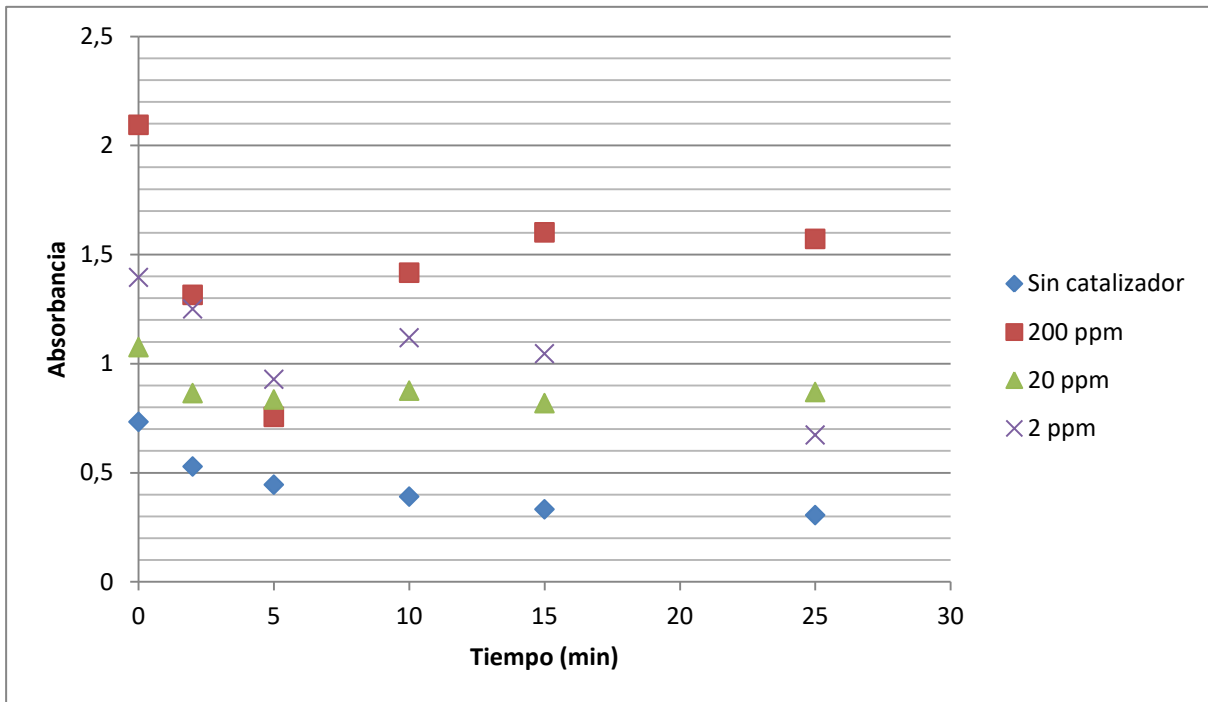


Gráfico 21: Absorción degradación ibuprofeno 48 mg/L catalizada con ZnO medida a 223 nm

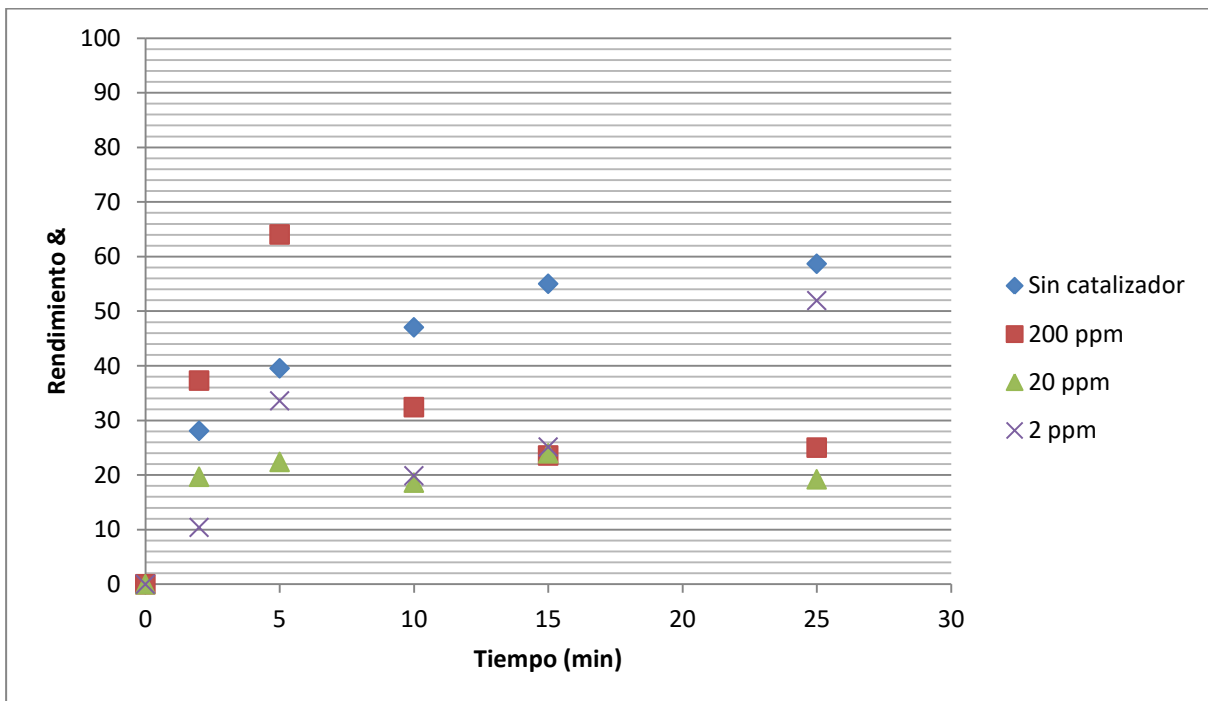


Gráfico 22: Rendimiento degradación ibuprofeno 48 mg/L catalizada con ZnO medida a 223 nm

En este último ensayo se han obtenido una serie de datos poco coherentes, ya que como se observa en el Gráfico 21 las medidas de absorción dan valores muy altos, entre 0.5 – 2.1, donde el rango de trabajo en la absorción es de 0 – 1. Estos resultados muestran cierta degradación, pero se producen subidas y bajadas en los valores de absorbancia al igual que para el rendimiento que se muestra en el Gráfico 22. Este comportamiento puede deberse a algún tipo de contaminación o fallo en el equipo.

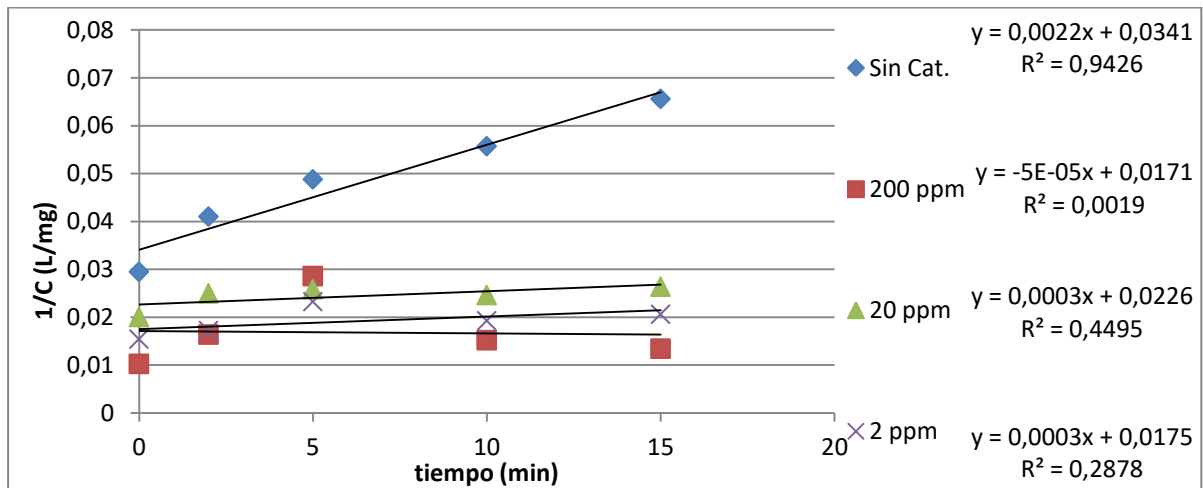


Gráfico 23: Cinética de reacciones catalizadas con ZnO

El comportamiento del óxido de zinc ha sido el peor de todo pues las pendientes son prácticamente cero y con unos coeficientes de regresión muy bajos lo que nos hace pensar que más que como catalizador ha actuado interfiriendo en la reacción de forma negativa y disminuyendo del rendimiento de forma notable.

5. CONCLUSIÓN

Tras la realización del presente Trabajo Final de Grado, se ha podido llegar a las siguientes conclusiones:

- La reacción de degradación del ibuprofeno, sigue una cinética de orden dos para todas las concentraciones ensayadas obteniéndose una constante media de 0,0017 L/min·mg para el rango de concentraciones entre 48 y 12 mg/L de ibuprofeno.
- La reacción empleado solamente ozono presenta un rendimiento de degradación del ibuprofeno al alrededor del 60%, alcanzando este máximo en unos 25-30 minutos de reacción.
- Empleando CuSO_4 como catalizador, la reacción disminuía su velocidad a medida que la dosis de catalizador aumentaba.
- Empleando NiSO_4 y TiO_2 , el rendimiento se mantenía con un comportamiento semejante al del proceso de ozonización sin catalizador o como mínimo un 11% menor.
- El comportamiento del ZnO como catalizador ha sido muy errático en los resultados obteniéndose valores de degradación por debajo del 50% del obtenido sin catalizador o en todo caso solo seis puntos por debajo en el caso de emplear la menor dosis de 2 ppm de catalizador.
- Las reacciones de ozonización del ibuprofeno con todos los catalizadores ensayados, no varían su orden de reacción siendo este, en todo momento, igual a dos aunque para todos los casos, las constantes de velocidad son menores a las obtenidas en los ensayos en los que se emplea solamente ozono.

Por todo ello, y en el rango de variables empleadas en este estudio, se puede concluir que no se han obtenido resultados significativos que justifiquen el uso de los catalizadores estudiados para la degradación de ibuprofeno con ozono, ya que se han obtenido resultados de rendimiento en la mayoría de los casos iguales o peores que los obtenidos sin catalizador.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Loos, G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, M. Bolchi y B.M. Gawlik, "Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water" en *Water Research* (2010).
- [2] M. Raghav, S. Eden, K. Mitchell y B. Witte, "Contaminants of Emerging Concern in Water" en *Arroyo University of Arizona* (2013).
- [3] A. Jurado, E. Vázquez-Suñé, J. Carrera, M. López de Alda, E. Pujades y D. Barceló, "Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context" en *Science of the Total Environment* (2012).
- [4] P.E. Stackelberg, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, A.K. Henderson y D.B. Reissman, "Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant" en *Science of the Total Environment* (2004).
- [5] K. D. Rainsford "Fifty years since the discovery of ibuprofen" en *Inflammopharmacol* (2011).
- [6] S.M. Richards y S.E. Cole, "A toxicity and hazard assessment of fourteen pharmaceuticals to *Xenopus laevis* larvae" en *Ecotoxicology* (2006).
- [7] C.G. Daughton y T.A. Ternes, "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?" en *Environ Health Perspect* (1999).
- [8] E. Carmona, V. Andreu e Y. Picó, "Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water" en *Science of the Total Environment* (2014).
- [9] M. Gavrilescu, K. Demnerova, J. Aamand, S. Agathos y F. Fava, "Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation" en *New Biotechnology* (2015).
- [10] M.M. Huber, S. Korhonen, T.A. Ternes y U. Von Gunten "Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide" en *Water Res.* (2005).
- [11] Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert y J. Yoon, "Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes" en *Desalination* (2007).
- [12] Y. Kiso, Y. Sugiura, T. Kitao y K. Nishimura, "Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes" en *J. Membr. Sci.* (2001).
- [13] L.F. Delgado, P. Charles, K. Glucina y C. Morlay, "The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review" en *Sci. of The Total Environ.* (2012).
- [14] L. Ji, F. Liu, Z. Xu, S. Zheng y D. Zhu, "Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro-and mesoporous carbons" en *Environ. Sci. Technol.* (2010).
- [15] A. Vonaa, F. di Martinoa, J. Garcia-Ivars, Y. Picó, J.A. Mendoza-Rocaa y M.I. Iborra-Clar, "Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals" en *Journal of Water Process Engineering* (2015).
- [16] S. Mace y J. Mata-Alvarez, "Utilization of SBR technology for wastewater treatment: an overview" en *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002).

- [17]I. Sirés y E. Brilla, "Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review" en *Environ. Int.* (2012).
- [18]M. Panizza y G. Cerisola, "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants" en *Chem. Rev.* (2009).
- [19]M.M. Huber, S. Canonica, G.Y. Park y U. Von Gunten, "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes" en *Environ. Sci. Technol.* (2003).
- [20]C. Zwiener, F.H. Frimmel, *Water Res.*, 34 (2000), pp. 1881-1885.
- [21]M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García y I. Bautista-Toledo, "Oxidative treatment of pharmaceuticals in water" en *Water Res.* (2008).
- [22]W.A.M. Hijnen, E.F. Beerendonk y G.J. Medema, "Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo) cysts in water: a review" en *Water Res.* (2006).
- [23]V. Lazarova y P. Savoye, "Technical and sanitary aspects of wastewater disinfection by UV irradiation for landscape irrigation" en *Water Sci. Technol.* (2004).
- [24]E.J. Rosenfeldt y K.G. Linden, "Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes" en *Environ. Sci. Technol.* (2004).
- [25]R.J. Woods y A.K. Pikaev, "Applied radiation chemistry: radiation processing" libro ed. Wiley, New York (1994).
- [26]W. Song, W. Chen, W.J. Cooper, J. Greaves y G.E. Miller, "Free-radical destruction of β -lactam antibiotics in aqueous solution" en *J. Phys. Chem. A*, (2008).
- [27]B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziółek y J. Nawrocki, "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment" en *Applied Catalysis B: Environmental* (2003).
- [28]M.M. Huber, S. Canonica, G.Y. Park y U. Gunten, "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes" en *Environmental Science & Technology* (2003).
- [29]A.A.A. El-Raady y T Nakajima, "Decomposition of Carboxylic Acids in Water by O_3 , O_3/H_2O_2 , and $O_3/Catalyst$ " en *Ozone: Science & Engineering* (2005).
- [30]R.Munter, M. Trapido y Y. Veressinina, "Oxidative decomposition of benzoic acid in the presence of metal ionic catalysts" en *Proceeding of Estonian Academy of Sciences Chemistry* (2005).
- [31]R.Rosal, A. Rodríguez, M.S. Gonzalez y E. García Calvo, "Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide" en *Appl. Catal. B: Environmental* (2008).

PRESUPUESTO

7. PRESUPUESTO

En el siguiente apartado se detalla el presupuesto necesario para el proyecto. Con el presente documento queda constancia del coste de inversión para la ejecución del proyecto, con los precios unitarios de las unidades de obra para desarrollar el presupuesto total que refleja los costes económicos para realizar de manera correcta el proyecto.

7.1 PRESUPUESTOS PARCIAL

7.1.1 PRESUPUESTO DE INGENIERÍA

En la siguiente tabla muestra las mediciones, costes unitarios e importes totales de las labores desarrolladas para la realización del proyecto. En la Tabla 8 se encuentra la descripción en horas y el tipo de trabajo realizado.

Tabla 8: Ingeniería

N	Ud	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€/h)	Importe (€)
I1	h	Estudio bibliográfico, Ingeniero químico.	20	30,00	600,00
I2	h	Trabajo experimental, Ingeniero químico.	120	30,00	3600,00
I3	h	Estudio resultados, Ingeniero químico.	90	30,00	2700,00
I4	h	Elaboración informe, Ingeniero químico.	70	30,00	2100,00
				TOTAL:	9000,00

7.1.2 PRESUPUESTO DE REACTIVOS

A continuación en la Tabla 9 se detallan los reactivos necesarios para la realización del proyecto así como sus precios e importes.

Tabla 9: Reactivos utilizados

N	Ud	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€/Ud)	Importe (€)
R1	Ud	Ácido sulfúrico, 1N, BAKER ANALYZED, 1L, casa J.T. BakerTM	1	27,12	27,12
R2	Ud	Tiosulfato de sodio pentahidratado, ACS reagent, >=99.5, 500g, casa Sigma-Aldrich	1	37,30	37,30
R3	Ud	Almidón soluble para análisis ISO 100g, casa Merck Millipore	1	51,12	51,12
R4	Ud	Yoduro de potasio 99,995 Suprapur R. 500g, casa Merck Millipore	1	894,00	894,00
R5	Ud	Ibuprofeno Kern Pharma 600mg granulado efervescente EFG 40 sobres, casa Kern Pharma	1	5,00	5,00
R6	Ud	Cobre (II) sulfato pentahidrato p.a EMSURE R ACS, Rea. Ph Eur 250g, casa Merck Millipore	1	33,75	33,75
R7	Ud	Niquel (II) sulfato hexadidrato p.a. EMSURE R ACS, 100g, casa Merck Millipore	1	61,50	61,50
R8	Ud	Titanio (IV) óxido para análisis EMSURE R Reag. Ph Eur, 1kg, casa Merck Millipore	1	64,00	64,00
R9	Ud	Cinc óxido p.a. EMSURE R ACS, Reag. Ph Eur, 500g, casa Merck Millipore	1	63,00	63,00
				TOTAL	1236,79

7.1.3 PRESUPUESTO DE MATERIAL FUNGIBLE

En el siguiente apartado aparecen detallados en la Tabla 10 los materiales fungibles y sus características necesarios para llevar a cabo el proyecto.

Tabla 10: Material fungible

N	Ud	Descripción	Cantidad	Precio Unitario (€/Ud)	Importe (€)
1	Ud	Celda cuarzo 10 mm; Transmisión 200-2.500 nm ; Serie: 110-QS ; Paso de luz mm: 10.	1	144,00	144,00
2	Ud	Cronómetro digital; 10 h divisiones 1/100". Memoria 30 intervalos. Función: Tiempo parcial (Lap), tiempo acumulado (Split), número de tonos (Pacer): 20-200, cuenta atrás, reloj, alarma y calendario. Autoapagado. Alimentación 1 pila de litio CR2032.	1	21,70	21,70
3	Ud	Vaso de precipitados 25 mL; forma baja pyrex.	2	7,50	15,00
4	Ud	Vaso de precipitados 50 mL; forma baja pyrex.	4	7,95	31,80
5	Ud	Vaso de precipitados 100 mL; forma baja pyrex.	4	7,60	30,40
6	Ud	Vaso de precipitados 600 mL; forma baja pyrex.	2	12,85	25,70
7	Ud	Matraz aforado 100mL; Clase A.	8	17,64	141,12
8	Ud	Matraz aforado 500mL; Clase A.	4	27,24	108,96
9	Ud	Matraz aforado 1000mL; Clase A.	5	37,18	185,90
10	Ud	Matraz aforado 2000mL; Clase A.	1	60,54	60,54
11	Ud	Matraz Erlenmeyer 100mL.	4	16,70	66,80
12	Ud	Matraz Erlenmeyer 250mL.	4	18,39	73,56
13	Ud	Pipeta 1mL; Silberbrand (B) ; Sin franja ; Graduación ml: 1/10 ; Cantidad por caja: 12	1	4,10	4,10
14	Ud	Pipeta 2mL; Silberbrand (B) ; Sin franja ; Graduación ml: 1/100 ; Cantidad por caja: 12	1	4,95	4,95
15	Ud	Pipeta 5 mL; Silberbrand (B) ; Sin franja ; Graduación ml: 1/20 ; Cantidad por caja: 12	1	3,95	3,95
16	Ud	Pipeta 10 mL; Silberbrand (B) ; Sin franja ; Graduación ml: 1/10 ; Cantidad por caja: 12	1	4,18	4,18
17	Ud	Pipeta 25 mL; Clase A ; Cantidad por caja: 6.	1	12,75	12,75
18	Ud	Pipeta 50 mL; Clase A ; Cantidad por caja: 6.	1	15,75	15,75
19	Ud	Pera de goma para pipetas; Hasta 100 ml ; Cánula de 7 cm.	2	9,95	19,90
20	Ud	Bureta recta franja azul con llave de punzón PTFE 50mL; Clase A.	1	63,29	63,29
21	Ud	Tubo ensayo en propileno; Tubo nº 2 ; Dimensiones: 12x75 mm ; Volumen: 5 mL.	1	73,20	73,20

22	Ud	Gradilla universal; En polipropileno, autoclavable a 121 °C durante 20 minutos. Desmontables y apilables. Orificios cuadrados con numeración ; N.º tubos: 60 ; Ø tubo mm: 16 ; Color: blanco ; Largo mm: 247 ; Ancho mm: 104 ; Alto mm: 70	2	12,80	25,60
23	Ud	Jeringuilla de plástico 30mL; Sin aguja ; Capacidad ml: 30 ; N.º cuerpos: 3 ; Presentación: caja de 60 uds	1	58,00	58,00
24	Ud	Guantes nitrilo naturflex; Talla M (caja 100 uds.)	1	14,50	14,50
25	Ud	Soporte pie; Varilla en acero inoxidable AISI 304 ; Largo base mm: 315 ; Ancho base mm: 200 ; Ø varilla mm: 12 ; Alto varilla mm: 800	2	42,78	85,56
26	Ud	Pinza "Triplex"; En metal cromado y puntas plastificadas en PVC ; Para Ø desde 0 hasta 60 mm ; Largo mm: 230	4	12,21	48,84
27	Ud	Espátula cuchara-plana tipo análisis; En acero inoxidable AISI 304 ; Largo total mm: 210 ; Extremo rectangular mm: 40 x 9 ; Extremo cuchara mm: 30 x 18	2	4,15	8,30
28	Ud	Nuez doble; En metal cromado. Para Ø desde 5 hasta 17 mm	4	4,63	18,52
29	Ud	Pinza de Hoffman; Mixta ; Abertura máxima mm: 15	5	3,55	17,75
30	Ud	Frasco lavador translúcido; En polietileno. Tubo de salida con tapón ; Capacidad ml: 1.000 ; Ø boca mm: 30 ; Ø base mm: 90 ; Altura mm: 222	2	10,35	20,70
31	m	Tubo silicona autoclavable; Alta resistencia química y mecánica. Temperatura de utilización entre -60 y +180 °C. Se sirve por metros ; Ø interior mm: 4 ; Ø exterior mm: 6	5	5,00	25,00
32	Ud	Embudo para análisis rama corta; En polipropileno autoclavable ; Ø copa mm: 80 ; Ø vástago mm: 10 ; Longitud vástago mm: 70	1	7,84	7,84
33	Ud	Reactor tubo 1L; con salida de gases superior y toma de muestras con válvula inferior	1	32,00	32,00
34	Ud	Difusor esférico de ozono	1	10,00	10,00
35	Ud	Conectores de tubo "T"; Radio 3,7mm; Paquete de 10	1	11,75	11,75
36	Ud	Conectores de tubo unión; Radio 3-5mm; Paquete de 10	1	4,25	4,25
37	Ud	Tapón goma preperforado; Dimensiones mm Ø inferior: 9 ; Dimensiones mm Ø superior: 13 ; Perforaciones: 1 ; Ø perforación mm: 4	2	2,10	4,20
38	Ud	Imán para agitador magnético; Con pivote ; 8 Ø x 40 mm largo	2	3,42	6,84
39	Ud	Varilla vidrio; Para agitación manual. Bolsas de 12 unidades ; Ø x longitud mm: 4 x 150	1	15,67	15,67
TOTAL:					1522,87

7.1.4 PRESUPUESTO DE EQUIPOS

En el caso de los equipos, no se han comprado los equipos, sino que se realiza una amortización del equipo para sacar el precio unitario. Para ello se ha utilizado la siguiente ecuación X, con el precio unitario del equipo y con la cantidad de horas de uso se ha obtenido el precio total del presupuesto de equipos. Se ha supuesto una vida de 5 años para los equipos, y los días que se utiliza al año se le han descontado las vacaciones y fines de semana fechas donde no se les da uso a los equipos.

$$\text{Amortización o precio unitario equipo} = \frac{\text{Precio equipo } \text{€}}{5 \text{ años} * 241 \frac{\text{días}}{\text{año}} * 8 \frac{\text{horas}}{\text{día}}} \quad (1)$$

Tabla 11: Equipos utilizados

N	Ud	Descripción	Precio equipo (€)	Cantidad	Precio Unitario (€/Ud)	Importe (€)
1	h	Espectrofotómetro UV/VISIBLE modelo 4255	5323,00	20	0,62	24,90
2	h	Agitador magnético agimatic N y E con calefacción	379,95	10	0,04	0,39
3	h	Generador de ozono básico modelo G300	300,00	120	0,03	2,49
TOTAL:						25,29

7.2 PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL

En la siguiente Tabla 12 se encuentra el presupuesto total de ejecución material el cual se compone de la suma de los presupuestos parciales, es decir; el presupuesto de mano de obra, de materiales fungibles y de los equipos.

Tabla 12: Presupuesto de ejecución material

N	Descripción	Importe (€)
1	Ingeniería	9000,00
2	Reactivos	1231,79
3	Material fungible	1522,87
4	Equipos/Maquinaria	25,29
TOTAL:		11779,95

El presupuesto de ejecución material asciende a la expresada cantidad de ONCE MIL SETECIENTOS SETENTA Y NUEVE EUROS CON NOVENTA Y CINCO CÉNTIMOS.

7.3 PRESUPUESTO TOTAL

Finalmente con los apartados anteriores se calcula el presupuesto total. En primer lugar se calculan los gastos generales (15% del PEM) y se suman con el PEM para obtener el presupuesto de ejecución por contrata. Este presupuesto más el 21% de IVA se obtiene el presupuesto total.

Tabla 13: Presupuesto total

Descripción	Importe (€)
PEM	11779,95
15% Gastos Generales (GG)	1766,99
Presupuesto de ejecución por contrata (PEC)=PEM+GG	13546,94
IVA 21%	2844,86
TOTAL	16391,80

El presupuesto total asciende a la expresada cantidad de DIECISÉIS MIL TRESCIENTOS NOVENTA Y UN EUROS CON OCHENTA CÉNTIMOS.