

Efecto de los iones inorgánicos sobre la degradación de plaguicidas por un proceso foto-Fenton.

Tesina de Máster en Ingeniería Textil

Juan M. Soler Escoda
24 de Diciembre de 2008

Director: Antonio Arques Sanz
Codirector: Pau Miró i Martínez

1. INTRODUCCION

1.1 PROBLEMA AMBIENTAL

1.2 PROCESO FOTO-FENTON

1.3 PROBLEMA DE LOS IONES

1.4 METODOS ESTADISTICOS

2. EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS

2.2 REACCIONES QUIMICAS

2.3 ANÁLISIS QUÍMICO

2.4 ANÁLISIS BIOLÓGICO

2.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

3. RESULTADOS

3.1 EFECTO DE LOS ANIONES

3.2 EFECTO DE LOS CATIONES K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4

3.3 EFECTO DE LOS CATIONES Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}

3.4 EFECTO SOBRE LA CINÉTICA

4. CONCLUSIONES

5. BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUCCION

1.1 Problema ambiental

El agua es fundamental para todas las formas de vida conocida ya que representa entre el 50 y el 90% de la masa de los seres vivos (aproximadamente el 75% del cuerpo humano es agua; en el caso de las algas, el porcentaje ronda el 90%). Sin embargo los recursos naturales se han vuelto escasos con la creciente población mundial y su disponibilidad en varias regiones habitadas es la preocupación de muchas organizaciones gubernamentales.

El agua cubre tres cuartas partes (71 por ciento) de la superficie de la Tierra, pese al área por la cual se extiende, la hidrosfera terrestre es comparativamente bastante escasa. A pesar de que esta sustancia es tan abundante, sólo supone el 0,022% de la masa de la Tierra. Se puede encontrar en cualquier lugar de la biosfera y en los tres estados de agregación de la materia: sólido, líquido y gaseoso.

El 97 por ciento de esta es salada y se encuentra principalmente en los océanos y mares; sólo el 3 por ciento de su volumen es dulce. De esta última, un 1 por ciento está en estado líquido, componiendo los ríos y lagos. El 2% restante se encuentra en estado sólido en capas, campos y plataformas de hielo o banquisas en las latitudes próximas a los polos. Fuera de las regiones polares el agua dulce se encuentra principalmente en humedales y, subterráneamente, en acuíferos. Hacia 1970 se consideraba ya que la mitad del agua dulce del planeta Tierra estaba contaminada.

En la superficie de la Tierra hay unos 5.398.263.000 km³ de agua que se distribuyen de la siguiente forma:

- 1.320.000.000 km³ (97%) son agua de mar
- 40.000.000 km³ (3%) son agua dulce
- 25.000.000 km³ (1,8%) como hielo
- 13.000.000 km³ (0,96%) como agua subterránea
- 250.000 km³ (0,02%) en lagos y ríos
- 13.000 km³ (0,001%) como vapor de agua

Gracias a la precipitación, los recursos hídricos son renovables. Este agua proveniente de la precipitación es recogida por las plantas y el suelo, se evapora en la atmósfera mediante la evapotranspiración y corre hasta el mar a través de los ríos o hasta los lagos y humedales. Por tanto, y gracias al ciclo natural del agua, los recursos hídricos deberían estar garantizados. Sin embargo, los recursos de agua dulce se ven reducidos por su contaminación. Unos 2 millones de toneladas de desechos son arrojados diariamente en las aguas, incluyendo residuos industriales y químicos, vertidos humanos y desechos agrícolas (fertilizantes, plaguicidas y residuos de plaguicidas) que al final, van a parar a este 1% de agua existente en forma de lagos y ríos o permanecen en los suelos agrícolas contaminando a largo plazo los acuíferos. Por tanto, y aunque los datos sobre la extensión y gravedad de la contaminación son incompletos, se estima que la producción global de aguas residuales es de aproximadamente 1.500 km³. Asumiendo que un litro de aguas residuales contamina 8 litros de agua dulce, la carga mundial de contaminación puede ascender actualmente a 12.000 km³.

Actualmente, la sociedad se enfrenta a una escasez de agua cada vez mayor por el hecho de que no se puede asegurar que siempre habrá agua limpia y fiable. Esto no ocurría hace 50 años, cuando el agua no era considerada un recurso escaso. En cambio, hoy en día la lucha por un agua limpia se está convirtiendo en un hecho normal en todas las regiones. Este recurso está expuesto a la sobreexplotación, a la contaminación y a una escasez creciente por las demandas actuales y futuras.

Poco a poco se le está dando una mayor importancia al agua, invirtiendo en su conservación, con una concienciación mayor en cuanto a su uso, limpieza y reutilización apoyada por las nuevas tecnologías reduciendo así su uso y posterior vertido de aguas residuales.

Actualmente más del 70% del agua mundial es empleada en la agricultura y la creciente escasez del recurso está fomentando la inversión en nuevas tecnologías que aseguren un buen uso y en instalaciones de suministro y saneamiento que permitan reducir pérdidas y asegurar una calidad.

Una de las sustancias que amenazan esta calidad en las aguas provenientes de la agricultura son los plaguicidas, sustancia que vamos a dedicar este estudio, enfocado a la eliminación de este contaminante en las aguas. Este puede aparecer como vertido directo o también como vertido indirecto contaminando el agua de pozos y ríos subterráneos por lixiviación a través de los suelos. Además, la elevada toxicidad de estas sustancias produce que incluso en pequeñas concentraciones, el problema ambiental sea de gran importancia.

Los plaguicidas abarcan las sustancias destinadas, en la agricultura, a la lucha contra las plagas ya sea destruyéndolas o repeliéndolas y protegiendo así plantas y vegetales. Existen diversos tipos de plaguicidas según su estructura química. En el presente trabajo los plaguicidas estudiados son **Carbaril (Sevnol®)**, **Metidación (Ultracid®)**, **Dimetoato (Laition®)** y **Metil-Oxidemeton (Metasistox®)**.

El Carbaril es un plaguicida del tipo insecticida y nematicida. Según su clasificación química es un carbamato, cuya solubilidad es de 113mg/L. Esta clasificado toxicológicamente como moderadamente peligroso y se ha estudiado que el valor de la dosis letal 50 con *Vibrio fischeri* es de 4mg/L. El Carbaril es el principio activo y se comercializa como Sevnol®, que ha sido proporcionado por Mafa.

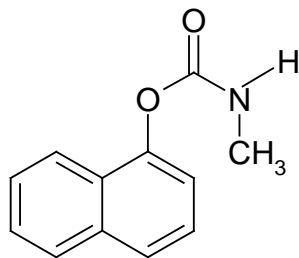


Figura 1.1.1. Estructura del Carbaril (principio activo del Sevnol)

El Metidación es un plaguicida que se emplea como insecticida. Pertenece a los organofosforados y tiene una solubilidad de 221mg/L. Esta clasificado como muy peligroso por su toxicidad y tiene un valor de 50mg/L de dosis letal 50 para *Vibrio fischeri*. El Metidación es el principio activo y se comercializa como Ultracid®, que ha sido proporcionado por Syngenta.

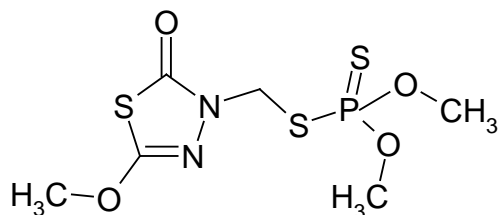


Figura1.1.2. Estructura de Metidati3n (Principio activo del Ultracid)

El Dimetoato es un plaguicida cuyo uso es de insecticida. Es un organofosforados, su solubilidad es de 39.800mg/L y esta clasificado toxicologicamente como moderadamente peligroso. En anteriores estudios se ha demostrado que el valor de la dosis letal 50 en *Vibrio fischeri* es de 40 mg/L. El Dimetoato es el principio activo y se comercializa como Laiti3n®, que ha sido proporcionado por Lainco.

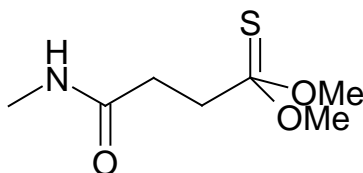


Figura1.1.3. Estructura del Dimetoato (Principio Activo del Laiti3n)

El Metil-Oxidemet3n es un plaguicida del tipo acaricida e insecticida. Pertenece ala clasificaci3n qu3mica de los organofosforados. Su solubilidad es de 550mg/L y esta clasificado como toxico y peligrosos para el medio ambiente. Se emplea en cultivos de c3tricos y plantaciones agr3colas. En anteriores estudios se ha demostrado que el valor de la dosis 50 en *Vibrio fischeri* es de 11mg/L. El Metil-Oxidemeton es el principio activo y se comercializa como Metasistox®, que ha sido proporcionado por Bayer.

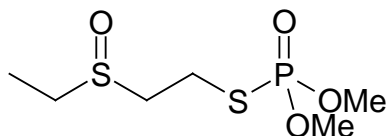


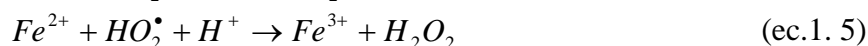
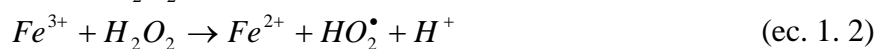
Figura1.1.4. Estructura del Metil-Oxidemet3n (Principio activo del Metasistox)

1.2 Procesos foto-Fenton

Actualmente existen diferentes métodos para el tratamiento de aguas contaminadas, algunos de ellos ampliamente conocidos como es el caso de los tratamientos físicos, químicos o biológicos. Sin embargo muchas veces estas técnicas no son suficientes para conseguir detoxificar compuestos de elevada toxicidad o conseguir que las aguas lleguen al contenido mínimo legal de contaminantes como es el caso de los plaguicidas que tratamos en este trabajo. Para este tipo de contaminantes se ha recurrido a los procesos de oxidación avanzada (PPOA) que son procesos fotoquímicos capaces de generar grandes cambios en la estructura química de los contaminantes. Son procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) de potencial de oxidación mucho mayor que el de otros agentes oxidantes tradicionales. Este radical puede generarse de manera fotoquímica empleando la luz solar.

En función de la participación de la luz podemos clasificar los procesos como fotoquímicos o no fotoquímicos. En el proceso foto-Fenton se emplea la luz, en nuestro caso la luz solar para experimentos en planta piloto y la luz del simulador para los experimentos en laboratorio, pero hay que entender primero el proceso Fenton que es mas lento y no implica la luz.

El reactivo de Fenton consiste una mezcla de sales de hierro (II) y peróxido de hidrógeno. Las sales de hierro descomponen el agua oxigenada según un proceso catalítico formando así radicales hidroxilo (especies con gran poder oxidante). Las reacciones que se producen durante el proceso son las siguientes:

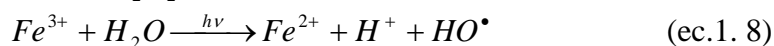
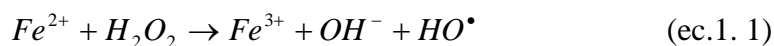


Bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos. Este proceso también se denomina “Fenton térmico” porque emplea la energía térmica de los alrededores de la reacción para facilitar el paso de Fe^{3+} a Fe^{2+} (la palabra “térmica” no implica alta temperatura).

Por otra parte, la reacción de reducción del Fe^{3+} aumenta considerablemente al complementar el proceso con radiación UV/visible con lo que pasaría a llamarse proceso o método foto-Fenton. Es a pH próximo a 2.8 donde se alcanza la mayor concentración de la principal especie fotoactiva, el $Fe(OH)^{2+}$: al absorber en el rango 290-410 nm, la radiación solar favorece la aceleración del proceso (ec. 1. 7):

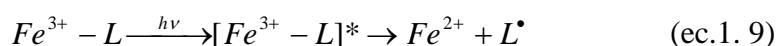


Por tanto, y teniendo en cuenta que también tiene lugar la ecuación anterior (ec. 1. 7), las reacciones que ocurren en el proceso de foto-Fenton podrían resumirse básicamente en las siguientes (ec. 1. 1 y 1. 8):



En los tres casos (ec. 1. 1, 1. 7 y 1. 8), se generan radicales hidroxilo, especies fuertemente oxidantes capaces de degradar la materia orgánica de forma inespecífica.

Una descripción más detallada del proceso foto-Fenton involucra a varios complejos de hierro (los posibles ligandos L son OH^- , H_2O , HO_2^- , HSO_3^-/SO_3^{2-} , Cl^- , carboxilatos...) que, cuando están excitados, presentan transiciones de transferencia de carga ligando-metal como se describe en la reacción (ec. 1. 9), alcanzando la producción de los deseados radicales.



Por otro lado, se observó también que el ion férrico acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno ya que la fotólisis directa de soluciones ácidas de H_2O_2 produce radicales HO^{\bullet} y pequeñas cantidades de radicales HOO^{\bullet} (ec.1. 11).



La reacción de foto-Fenton se introdujo a principios de los 90 como tecnología de tratamiento de aguas residuales. Más tarde, se aplicó esta técnica en aguas que contenían diferentes contaminantes como plaguicidas, clorofenoles, contaminantes fenólicos, productos farmacéuticos, efluentes textiles, industria papelera, etc.

Existen, además del proceso clásico de foto-Fenton, otros métodos muy relacionados llamados procesos tipo foto-Fenton (o, en inglés, Fenton-like). La modificación más simple consiste en cambiar el estado de oxidación del hierro añadiendo a la solución sales de Fe (III). En otros casos, también se pueden cambiar las sales de hierro por otros metales como Cu (II) o Cr (III) que son capaces de producir reacciones similares a las descritas para el hierro.

1.3 Problema de los iones

Generalmente el paso intermedio entre las pruebas realizadas en laboratorio a las realizadas en condiciones reales sufre variación en los resultados esperados debido a que no se han tenido en cuenta variables o condiciones que podrían darse en los procesos reales.

En las aguas reales podemos encontrar sales disueltas que pueden modificar la eficiencia de un proceso fotooxidativo. Por este motivo en los experimentos realizados se han añadido cationes y aniones que pueden favorecer o perjudicar en la detoxificación de las aguas.

Algunos de los aniones y cationes que podemos encontrar en aguas reales y que hemos estudiado son: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ; PO_4^{3-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Al^{3+} . Algunos de ellos los podemos encontrar en aguas naturales como es el caso del Cl^- , Ca^{2+} o Mg^{2+} y los otros son empleados generalmente en fertilizantes agrícolas.

También es interesante estudiar el efecto de algunos compuestos orgánicos presentes en efluentes agrícolas como complejantes, tensoactivos o disolventes, pero el estudio de los inorgánicos ya ha sido suficientemente amplio como para añadir el efecto de otras especies. Lo cual no quiere decir que se descarte su estudio en el futuro en nuevos trabajos.

1.4 Métodos estadísticos

Para llevar a cabo los experimentos con la mayor eficacia posible, ha sido necesario emplear un enfoque científico. El diseño estadístico de experimentos se refiere al proceso para planear el experimento de tal forma que se recaben los datos adecuados que puedan analizarse con métodos estadísticos que llevaran a conclusiones validas y objetivas.

Los métodos de diseño experimental tienen una amplia aplicación en varias disciplinas. La experimentación es parte del proceso científico y es uno de los sistemas para conocer mejor el funcionamiento de sistemas y procesos. El diseño de experimentos es una herramienta fundamental en el ámbito de la ingeniería.

En este caso se han empleado los tres principios básicos del diseño experimental, como son la realización de réplicas, la aleatorización y la formación de bloques. Por realización de replicas se entiende la repetición del experimento básico. La aleatorización es la piedra angular en la que se fundamenta el uso de los métodos estadísticos en el diseño experimental. Por aleatorización se entiende que tanto la asignación del material experimental como el orden en que se realizan las corridas o ensayos individuales del experimento se determinan al azar. Y por ultimo la formación de bloques es una técnica de diseño que se utiliza para mejorar la precisión de las comparaciones que se hace entre los factores de interés. Muchas veces la formación de bloques se emplea para reducir o eliminar la variabilidad transmitida por factores perturbadores; es decir, aquellos factores que pueden influir en la respuesta experimental pero en los que no hay un interés científico.

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta. El estudio estadístico se ha basado en una metodología de diseño factorial a 2 niveles con réplicas. En nuestro caso intervienen los efectos de varios factores. Por lo que la metodología empleada es el diseño factorial, en el que en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores.

2. EXPERIMENTAL

2.1. REACTIVOS

En este trabajo, se han estudiado en la degradación por medio de un proceso foto-Fenton de pesticidas el efecto de diferentes iones inorgánicos tales como: Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y NO_3^- en lo que respecta a aniones y K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} en cationes. Para este propósito se han empleado el diseño de experimentos, en los cuales los experimentos se realizaron en presencia y ausencia de estos con 1g/l de cada especie. Las sales empleadas de los iones fueron: NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , Na_3PO_4 para los aniones y K_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CuSO_4 , ZnSO_4 y AlSO_4 para los cationes, todas estas sales fueron compradas de Panreac.

Se emplearon para este trabajo pesticidas de alta pureza como se ha mencionado anteriormente como son el Metidación, Carbaril y Dimetoato que se obtuvieron de Aldrich (Pestanal).

También se emplearon cuatro plaguicidas comerciales: a) UltracidTM, conteniendo 40% (p/v) de Metidación, suministrado por Syngenta, y contiene acetofenona como excipiente orgánico. b) SevnolTM que contiene 85% (p/v) del activo principal que es el Carbaril, suministrado por MAFA, c) LaitionTM (40% p/v de Dimetoato) suministrado por Lainco, y contiene xileno y ciclohexanona como excipientes; y d) metiloxidemeton empleado como formulación comercial (Metasystox RTM) suministrado por Bayer, conteniendo un 25 % p/v del plaguicida así como xileno y clorobenceno detectados en la formulación.

El peróxido de hidrógeno (330 g/L), el sulfato ferroso, el ácido sulfúrico y otras sales inorgánicas fueron proporcionadas por Panreac. En todos los casos se utilizó agua grado Milli-Q.

2.2. REACCIONES QUIMICAS

En las reacciones a escala de laboratorio las muestras se irradiaron con un simulador solar (Oriel Instruments, Modelo 81160) equipado con una lámpara de Xenón con una potencia de 300W. Dicha lámpara irradia un espectro que se ajusta al solar que llega a la superficie de la Tierra.



Fig. 2.2.1. Simulador solar

Las reacciones con se realizaron en recipientes cilíndricos abiertos de vidrio de 250 ml que contenían una mezcla de 3 plaguicidas (COD inicial alrededor de 65 mg/l) y las sales cuyo efecto se quiere estudiar, en agitación continua y reponiendo el volumen evaporado. Antes de la reacción el pH se ajustó a 2.8, se añadieron 20 mg/l de Fe (II) y el peróxido de hidrógeno necesario, y se irradió la muestra con el simulador.

Algunas de las reacciones se han escalado a planta piloto. Esta es del tipo CPC (Captadores Cilíndricos Parabólicos), en concreto la empleada es de 4L SOLARDETOX[®] ACADUS-2005/0.25. Es de aluminio anodizado para evitar corrosiones. Consta de un depósito donde se introduce la muestra a tratar, que circula gracias a una bomba que trabaja con un volumen mínimo de 3.5L. Tiene una superficie irradiada de 0.257m² y presenta una inclinación de 30°. Tiene acoplado un radiómetro ACADUS85, que consta de un sensor ultravioleta de teflón de tipo fotométrico que mide la radiación solar en unidades de potencia /superficie (W/m²) que se integra

automáticamente para indicar la energía ultravioleta recibida ($W \cdot h/m^2$) en el rango ultravioleta.



Fig. 2.2.2. Planta piloto de fotocatalisis solar de 4 L.

La disolución en planta también se ajusta a un $pH=2.8$ acidificando con H_2SO_4 . La concentración de Fe (II) es de 20 mg/L y el peróxido de hidrógeno necesario y manteniéndolo sobre 100mg/L durante todo el proceso. En planta piloto se emplean los plaguicidas en su forma comercial, en nuestro caso siempre se ha empleado la disolución de Ultracid, Sevnol, Laitión y Metasistox (50 mg/L de cada principio activo).

Se han representado los resultados de degradación obtenidos en planta piloto frente al tiempo de iluminación expresado en t_{30W} . Para esto se asume que la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado durante dos horas alrededor del mediodía es aproximadamente de $30W_{UV}/m^2$ y se calcula como:

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV V_i}{30 V_T}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$

Donde t_n es el tiempo experimental para cada muestra, UV es la radiación solar ultravioleta media medida durante Δt_n , t_{30W} es el tiempo de iluminación normalizado, V_i es el volumen del reactor iluminado y V_T el volumen total del fotoreactor.

2.3. ANÁLISIS QUÍMICO

La concentración de cada plaguicida se determinó por cromatografía líquida (Perkin Elmer XL Autosystem D-7000). Equipado con un detector diodo-array y automuestreador. Se ha empleado una columna LiChroCART[®] 125-4 con fase reversa LiChrospher[®] 100 RP-18 (5 μ m) de la marca Merck. Como fase móvil se emplearon agua destilada (50%) y acetonitrilo (50%), con un flujo de 1mL/min. La absorbancia se ha medido a 220nm en el caso del Metil-Oxidemeton, 210nm para el Dimetoato, 280nm para el Carbaril y 215 nm para el Metidation. La cuantificación e identificación de los compuestos se ha realizado por comparación de los tiempos de retención y áreas, tras inyección de patrones de concentraciones conocidas.

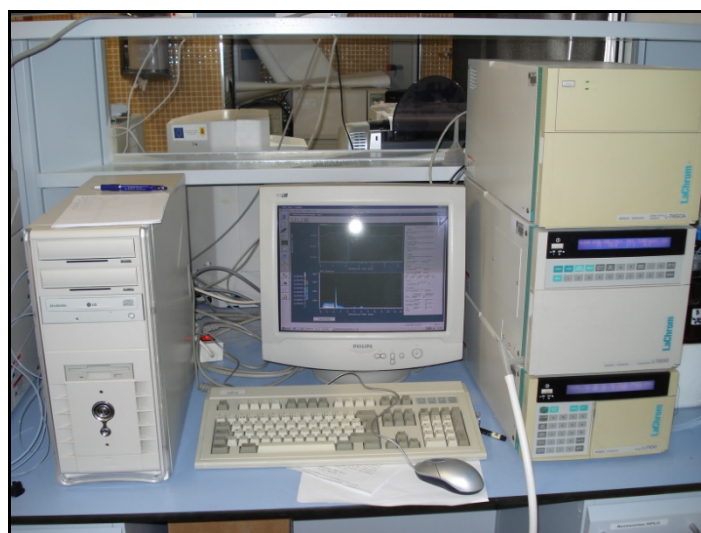


Fig. 2.3.1. Equipo de Cromatografía de Alta Resolución (HPLC)

El carbono orgánico disuelto (COD) se determinó con un equipo Shimadzu modelo TOC-V CSH, que permite cuantificar la materia orgánica presente en una muestra líquida o sólida. Consta de una válvula de inyección automática, un horno que puede calentar hasta 950 °C, un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina, una trampa (scrubber) para halógenos y un deshumidificador, un recipiente para ácido fosfórico (necesario para acidificar la muestra y medir el carbono inorgánico, CI), entrada y salida del gas para la combustión catalítica, oxígeno y un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) conectado a un registrador y analizador automático.



Figura 2.3.2. Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)

2.4. ANÁLISIS BIOLÓGICO

Para los trabajos de toxicidad en respirómetro se emplearon fangos de la planta de tratamiento de Alcoy (España).

Para realizar las medidas de respiración de los fangos activos se ha utilizado el respirómetro NEURTEK Medio Ambiente S.A., modelo BM3-LAB. El modo de trabajo ha sido en discontinuo en circuito hidráulico cerrado. Ello significa que el fluido circula de forma repetitiva sobre un mismo circuito, que consta de:

- depósito aireado (ida)
- celda de flujo con sensor de oxígeno disuelto
- cámara de reacción no aireada
- sistema de conmutación
- depósito aireado (vuelta)

El funcionamiento del respirómetro está basado en la medida automática y continua de la tasa de respiración de los fangos activos ($\text{mgO}_2/\text{L}\cdot\text{h}$). Para ello se llevan a cabo de forma secuencial las medidas de oxígeno disuelto (ISO 5814, 1990) a la entrada de la cámara de reacción y oxígeno disuelto a la salida de la cámara de reacción. El oxímetro

utilizado es de tipo polarográfico, con un electrodo de membrana donde el elemento sensor está protegido por una membrana plástica de polietileno y fluorocarbono.

La medida de la respirometría se basa en el consumo de oxígeno de los microorganismos contenidos en los fangos activos. Al consumo de oxígeno le llamamos “respiración” y a la velocidad de consumo de oxígeno la llamaremos “tasa de respiración” (OUR, oxygen uptake rate, y se mide en $\text{mgO}_2/\text{L}\cdot\text{h}$).

Los fangos presentan un consumo de oxígeno cuando se lleva a cabo la oxidación del sustrato intercelular en ausencia de sustrato extracelular. A este consumo se le denomina “tasa de respiración endógena” (OUR_{end}).

Para el ensayo de la inhibición de la respiración de fangos activos, se introducen 500ml de fangos activos no preadaptados, previamente aireados durante un mínimo de 24 horas. Cebamos el equipo con los fangos como indica el manual de funcionamiento y empezamos el ensayo. Cuando se estabiliza la línea base (OUR_{end}) provocamos la tasa de respiración máxima (OUR_{max}) con acetato sódico (1mg). Una vez alcanzada la OUR_{max} añadimos la disolución a estudiar (250ml).

Para calcular el porcentaje de inhibición (%inh.), se utiliza el descenso del consumo de oxígeno de los fangos activos con la ecuación (2.1).

$$\%inh = \left(\frac{\text{OUR}_{\text{max}} - \text{OUR}_f}{\text{OUR}_{\text{max}}} \right) \times 100 \quad (\text{ec. 2.1})$$

La dilución de los fangos por la adición de volúmenes de muestra provoca un descenso en el OUR que se determinó inicialmente en un experimento de control (inh_B). Por este motivo se hace un cálculo de la inhibición corregida ($\%inh_c$) con la ecuación (2.2).

$$\%inh_c = \left(\frac{inh - inh_B}{100 - inh_B} \right) \times 100 \quad (\text{ec. 2.2})$$

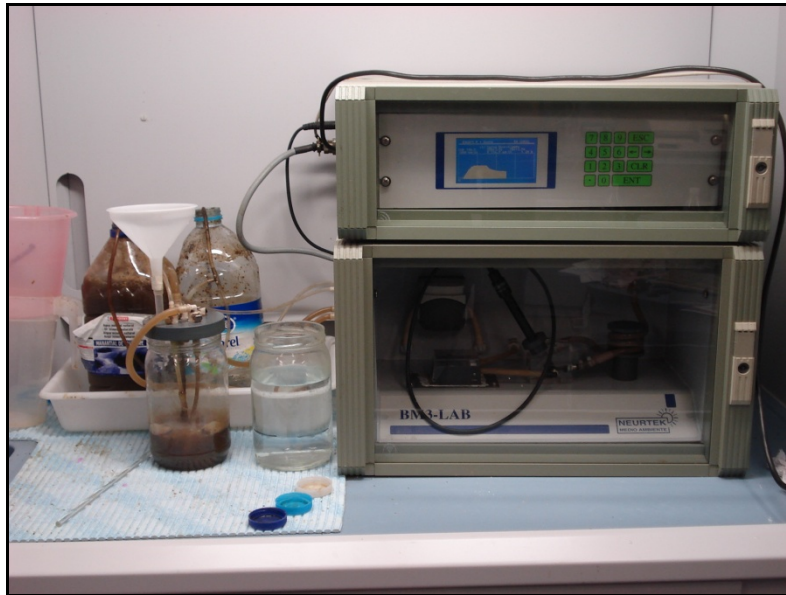


Fig.2.4.1. Respirómetro de fangos activos BM3-LAB

Además se ha empleado el método de la determinación de la inhibición de la luminiscencia de *Vibrio fischeri*, el cual es un método que consiste en una medida de toxicidad de muestras líquidas cuyo fundamento es determinar la inhibición de luminiscencia producida por cultivos de *Vibrio fischeri* mediante un ensayo de lotes, mezclando en una cubeta volúmenes iguales de la muestra a analizar, o de sucesivas diluciones, con una suspensión de bacterias luminiscentes. La medida de la intensidad de la luminiscencia se realiza con el Luminómetro BioFix[®] que se observa en la figura 2.4.2.



Fig. 2.4.2. Luminómetro

Se ha empleado el método Zahn-Wellens que evalúa la calidad del agua estudiando la biodegradabilidad aeróbica final de los compuestos orgánicos en medio acuoso por acción de microorganismos. Se puede considerar un ensayo de biodegradabilidad a largo plazo. El método se basa en seguir la medida de la concentración de carbono orgánico disuelto (COD) a lo largo de 28 días. Se puede aplicar el método a compuestos orgánicos solubles en agua, no volátiles y con baja presión de vapor en las condiciones de ensayo y que no presenten acción inhibitoria sobre los microorganismos del ensayo.

La mezcla acuosa de este ensayo tiene un medio orgánico, un fango activado como inóculo y un compuesto orgánico como patrón como única fuente de carbono y energía aparte del fango. Las medidas se toman a diario; el primer día se deja un tiempo de tres horas tras el inicio del ensayo para controlar una adsorción significativa del compuesto sobre el fango activado. El ensayo se mantiene a temperatura constante entre 20 y 25 °C. Se mantiene un pH=7 y se reponen las pérdidas de agua por evaporación con agua destilada.

El cálculo de la biodegradación se obtiene a partir de la ecuación (2.3):

$$Dt = \left[1 - \frac{(C_t - C_{bt})}{(C_o - C_{bo})} \right] \times 100 \quad (\text{ec. 2.3})$$

En la que :

C_t es el carbono orgánico disuelto (mg/L) de la muestra a tiempo t .

C_{bt} es el carbono orgánico disuelto (mg/L) del blanco a tiempo t .

C_o es el carbono orgánico disuelto (mg/L) de la muestra en el instante inicial tras dejar tres horas para que se equilibren los fangos.

C_{bo} es el carbono orgánico disuelto (mg/L) del blanco en el instante inicial.

También hemos utilizado el analizador de demanda química de oxígeno (DQO) empleando tubos de vidrio Corning de vidrio Pirex de 16x100 mm con 10 mL de capacidad, de calidad óptica, donde se produce la digestión de la muestra a analizar. Los tubos, cerrados con tapón de rosca hermético y junta de teflón, se colocan en un bloque termoreactor MERCK modelo TR 300 con controlador automático de la temperatura.



Fig. 2.4.3. termo-reactor

El análisis de los resultados obtenidos en la digestión de la muestra se ha realizado empleando un fotómetro modelo SPECTROQUANT® PHOTOMETER NOVA 60 que contiene 12 filtros de 340, 410, 445, 500, 525, 550, 565 605, 620 665, 690 y 820 nm. Su rango de medida está entre 0.001UA y 1.000UA y presenta una resolución de 0.001 UA. Está equipado con unas celdas para cubetas rectangulares de 10, 20 y 50 mm y para cubetas redondeadas de 16 mm.

El fotómetro NOVA 60 mide las transmitancias o absorbancias de las muestras y utilizando el software correspondiente puede dar directamente los resultados en mgO_2/L . Los resultados están basados en la ley de Lamber.Beer y la resolución de un ajuste por mínimos cuadrados de la relación entre la medida obtenida y unos patrones previamente utilizados.



Fig 2.4.4. Fotómetro

Para medir la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) se utilizan unos recipientes de incubación de vidrio borosilicatado opacos (botellas para la DBO). Las botellas tienen hasta 500 mL de capacidad, cerradas en la parte superior de forma hermética. En este caso para medir la presión del interior se utilizó OXITOP[®] (Figura).



Fig 2.4.5. Equipo para la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno

Las botellas de DBO de la marca WTW, están calibradas y en ellas se puede colocar, en la parte superior, un recipiente de plástico con una trampa alcalina (NaOH o KOH sólidos) que permite que se produzca la depresión en el interior de la botella debido al consumo de oxígeno por los microorganismos y posterior absorción del dióxido de carbono producido. Estos recipientes deben de colocarse en un refrigerador termostático para mantener la temperatura a 20°C, y sobre unos agitadores magnéticos que mantengan la agitación homogénea en el interior de las botellas.

El OXITOP[®] consiste en un sensor de presión piezoresistivo electrónico, que registra automáticamente los datos de presión de modo continuo, registrando valores cada 24 horas durante cinco días.

2.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para el tratamiento de los datos en el estudio de iones se ha empleado el software estadístico Statgraphics plus 5.1 y se ha seguido una misma metodología tanto para los aniones como para los cationes. El diseño estadístico empleado ha sido un diseño factorial a dos niveles es decir, en ausencia o presencia, con una réplica de los experimentos. Entendiendo ausencia como que no se ha añadido la sal y presencia como que se ha añadido 1g/L de la sal. La siguientes tablas explican como se ha elaborado el diseño de experimentos.

BLOQUE	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
1	1	0	1	0
1	0	0	0	0
1	1	1	0	1
1	0	0	1	1
1	1	1	0	0

1	0	1	1	1
1	0	1	0	1
1	0	0	1	0
1	1	0	1	1
1	1	0	0	0
1	1	1	1	0
1	1	1	1	1
1	0	1	1	0
1	0	1	0	0
1	1	0	0	1
1	0	0	0	1
2	1	0	1	0
2	0	0	0	0
2	1	1	0	1
2	0	0	1	1
2	1	1	0	0
2	0	1	1	1
2	0	1	0	1
2	0	0	1	0
2	1	0	1	1
2	1	0	0	0
2	1	1	1	0
2	1	1	1	1
2	0	1	1	0
2	0	1	0	0
2	1	0	0	1
2	0	0	0	1

Tabla 2.5.1 diseño de experimentos para los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y NO_3^-

BLOQUE	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4
1	1	1	1	0
1	1	1	0	1
1	0	1	1	0
1	0	0	0	1
1	1	0	0	1
1	1	1	0	0
1	0	1	0	0
1	1	0	0	0
1	0	1	1	1
1	0	0	0	0
1	0	0	1	1
1	1	0	1	1
1	0	0	1	0
1	1	0	1	0
1	0	1	0	1
1	1	1	1	1
2	1	1	1	0
2	1	1	0	1

2	0	1	1	0
2	0	0	0	1
2	1	0	0	1
2	1	1	0	0
2	0	1	0	0
2	1	0	0	0
2	0	1	1	1
2	0	0	0	0
2	0	0	1	1
2	1	0	1	1
2	0	0	1	0
2	1	0	1	0
2	0	1	0	1

Tabla 2.5.1 diseño de experimentos para los cationes K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4

BLOQUE	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}
1	0	1	0
1	1	1	0
1	1	0	0
1	0	0	1
1	0	1	1
1	1	0	1
1	0	0	0
1	1	1	1
2	0	1	0
2	1	1	0
2	1	0	0
2	0	0	1
2	0	1	1
2	1	0	1
2	0	0	0
2	1	1	1

Tabla 2.5.1 diseño de experimentos para los cationes Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}

3. RESULTADOS

3.1 Efecto de los aniones

Para el estudio de los aniones, como ya se ha comentado anteriormente, se ha empleado los iones Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y NO_3^- a partir de las sales NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 y NaNO_3 . El diseño estadístico ha sido estudiado a dos niveles ausencia-presencia (ausencia 0g/L y presencia 1g/L de la sal) que se representan con 0 y 1 respectivamente y con una réplica que esta diferenciada en los bloques. Los tiempos de toma de muestra fueron de 0, 30, 60, 120 y 300 minutos y los resultados mostrados nos dan los resultados de TOC en valores relativos, es decir, divididos entre el valor del TOC inicial y multiplicado por 100.

BLOQUE	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	TOC 30min	TOC 60min	TOC 120min	TOC 300min
1	1	0	1	0	55	44	38	28
1	0	0	0	0	60	40	31	20
1	1	1	0	1	88	83	76	61
1	0	0	1	1	94	89	83	78
1	1	1	0	0	85	60	47	28
1	0	1	1	1	97	95	90	73
1	0	1	0	1	95	94	89	70
1	0	0	1	0	52	38	25	14
1	1	0	1	1	100	97	90	75
1	1	0	0	0	65	51	36	22
1	1	1	1	0	82	60	34	18
1	1	1	1	1	95	89	77	60
1	0	1	1	0	40	26	13	5
1	0	1	0	0	54	23	13	2
1	1	0	0	1	84	69	63	50
1	0	0	0	1	79	74	64	54
2	1	0	1	0	44	39	27	12
2	0	0	0	0	60	34	18	8
2	1	1	0	1	80	76	73	65
2	0	0	1	1	77	71	68	48
2	1	1	0	0	91	62	26	14
2	0	1	1	1	84	77	70	48
2	0	1	0	1	95	93	89	68
2	0	0	1	0	63	35	22	10
2	1	0	1	1	99	96	90	74
2	1	0	0	0	66	41	32	17
2	1	1	1	0	80	60	35	20
2	1	1	1	1	80	74	68	56
2	0	1	1	0	59	26	11	0
2	0	1	0	0	60	41	18	2
2	1	0	0	1	86	68	63	52
2	0	0	0	1	78	73	66	55

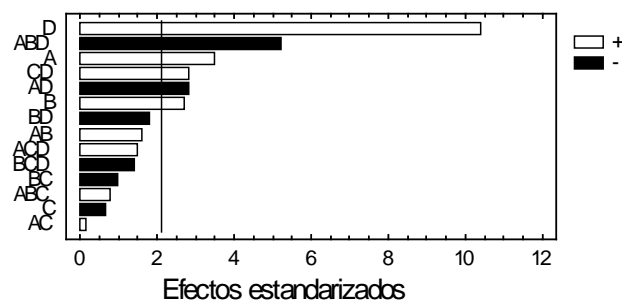
Figura 3.1.1. Valores de TOC para las diferentes combinaciones de los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y NO_3^-

El estudio estadístico nos sirve para establecer un grado de significancia para cada sal estudiada respecto del resto en los diferentes tiempos de toma de muestra. A mayores tiempos de irradiación en simulador obtenemos valores de TOC más pequeños debido a la mineralización de la muestra.

La aplicación que estudiaremos muestra el estudio de la significancia de los parámetros de los factores, este gráfico es el gráfico de Pareto. La línea vertical que corta las barras muestra que las barras que superan este punto son muy significativas, ya sea por su ausencia o por su presencia. Es decir, si influye de manera positiva o negativa.

Bajo cada gráfico se muestra la modelización de los efectos frente a la variable respuesta (TOC) mostrando el grado y la forma de relación entre el factor y la variable respuesta. En el modelo solo se muestran los valores significativos. Esta será la forma en la vamos a expresar los resultados de ahora en adelante.

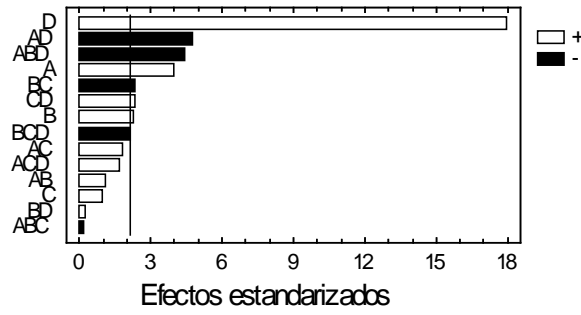
En la figura (3.1.2.) observamos como destaca la significancia del PO_4^{3-} , seguida de la combinación de las tres sales Na_3PO_4 , $NaCl$ y Na_2SO_4 , y el $NaCl$. Esta clara diferencia de significancia entre el Na_3PO_4 y el resto de sales se repite para todos los tiempos de toma de muestra como se observa en las figuras (3.1.3., 3.1.4., 3.1.5.).



TOC30 (A:NaCl, B:Na₂SO₄, C:NaNO₃, D:Na₃PO₄)

$$TOC30 = 61 + 4*A - 5B + 17*D + 4,375*A*D + 12,9*C*D - 49,7*A*B*D$$

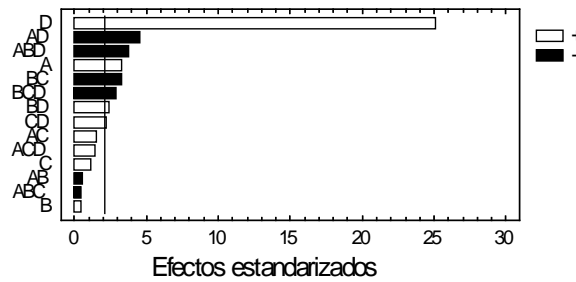
Figura 3.1.2.



TOC60 (A:NaCl, B:Na₂SO₄, C:NaNO₃, D:Na₃PO₄)

$$TOC60 = 38,3 + 6,4*A - 7,6*B + 33,9*D - 8,7*A*D - 0,2*B*C + 12,2*C*D - 39,5*A*B*D - 19,0*B*C*D$$

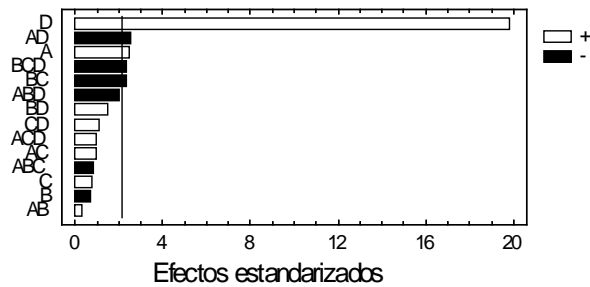
Figura 3.1.3.



TOC120 (A:NaCl, B:Na₂SO₄, C:NaNO₃, D:Na₃PO₄)

$$TOC120 = 25,2 + 8,0*A + 39,0*D - 8,6*A*D + 0,4*D*C + 35,9*B*D + 14,4*C*D - 29,7*A*B*D - 22,7*B*C*D$$

Figura 3.1.4.



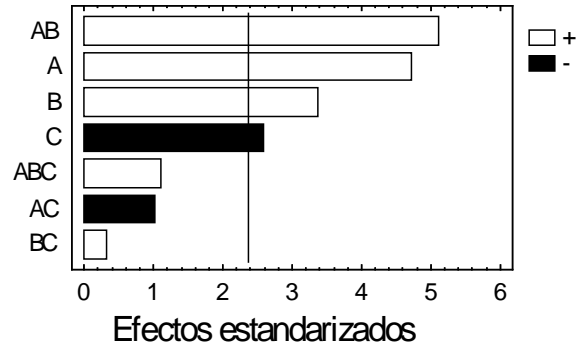
TOC300 (A:NaCl, B:Na₂SO₄, C:NaNO₃, D:Na₃PO₄)

$$TOC300 = 14,4 + 4,7*A + 39,7*D - 7,4*A*D + 4,1*B*C - 19,2*A*B*D - 22,7*B*C*D$$

Figura 3.1.5.

El Na₃PO₄ afecta a la reacción de una manera tan significativa debido a que reacciona con el hierro formándose un fosfato de hierro insoluble y que al quitarle el Fe (II) a la reacción impide que se produzca tanto el proceso Fenton como un foto- Fenton. Por esto es necesario eliminar los fosfatos antes de tratar el efluente. Además, en caso de que se formen fosfatos durante la reacción es necesario controlar la concentración de hierro disuelto a lo largo del proceso y reponer las posibles pérdidas.

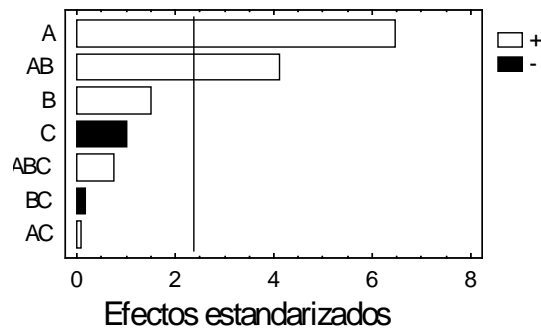
Debido al efecto tan significativo del Na_3PO_4 se han estudiado el resto de sales por separado, obteniéndose los siguientes resultados que muestran como el NaCl tiene una clara significancia que a medida que mineralizamos la muestra se va haciendo mas evidente.



TOC30 (A:NaCl, B:Na₂SO₄, C:NaNO₃)

$$\text{TOC30} = 60 + 5,5*A - 3*B - 2,5*C + 25,5*A*B$$

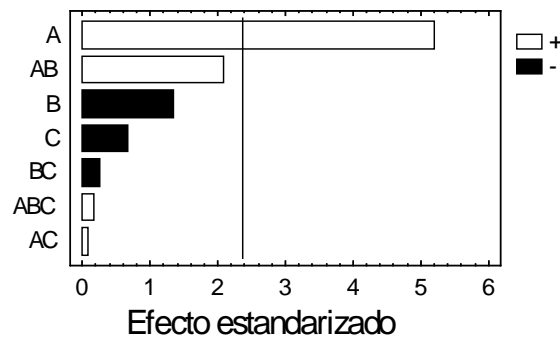
Figura 3.1.6.



TOC60 (A:NaCl, B:Na₂SO₄, C:NaNO₃)

$$\text{TOC60} = 37 + 9*A + 20*A*B$$

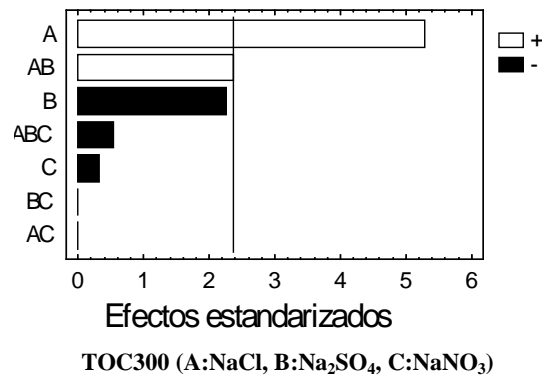
Figura 3.1.7.



TOC120 (A:NaCl, B:Na₂SO₄, C:NaNO₃)

$$\text{TOC120} = 24,5 + 9,5*A$$

Figura 3.1.8.



$$\text{TOC300} = 14,0 + 13,5 * A * B$$

Figura 3.1.9.

La disminución de la velocidad de mineralización en presencia de Cl^- no puede atribuirse en este caso a precipitación sino a una disminución de la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ presentes en el medio, y que son los verdaderos oxidantes en el proceso. Se ha sugerido recientemente que esto puede deberse a la formación de un complejo entre el hierro y el cloro, FeCl_2^+ que por irradiación genera el radical $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ que es mucho menos reactivo que el hidroxilo. Sin embargo, no se puede destacar que el Cl^- ataque directamente al $\cdot\text{OH}$ dando un radical $\text{Cl}_2^{\cdot-}$.

3.2 Efecto de los cationes K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4

Al igual que para el caso de los aniones se han realizado el diseño de experimentos para los cationes en este caso el K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y NH_4 con cuatro variables respuesta (TOC) y cuatro factores experimentales (Cationes) con un diseño factorial 2^4 a dos niveles: ausencia-presencia.

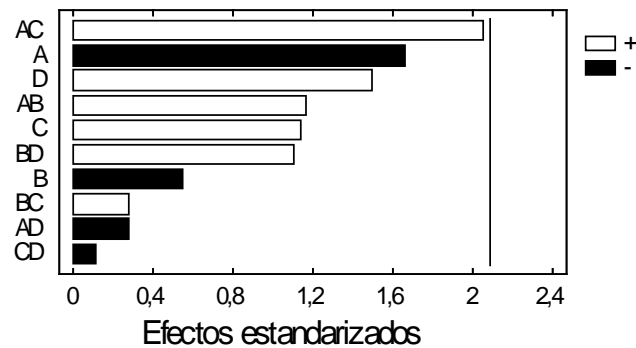
La siguiente tabla (Figura 3.2.1.) muestra los resultados de mineralización de las combinaciones.

BLOQUE	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4	TOC 0min	TOC 30min	TOC 60min	TOC 120min	TOC 300min
1	1	1	1	0	60	28	15	14	5
1	1	1	0	1	56	21	13	7	6
1	0	1	1	0	58	30	14	9	5
1	0	0	0	1	58	41	16	8	6
1	1	0	0	1	56	25	14	7	4
1	1	1	0	0	59	24	14	8	4
1	0	1	0	0	58	21	8	5	4
1	1	0	0	0	56	19	8	4	4
1	0	1	1	1	58	21	11	5	4
1	0	0	0	0	59	29	14	6	4
1	0	0	1	1	60	38	13	5	3
1	1	0	1	1	60	32	12	7	4
1	0	0	1	0	57	26	13	5	3
1	1	0	1	0	59	37	7	4	4
1	0	1	0	1	57	34	12	5	3
1	1	1	1	1	56	39	14	6	4
2	1	1	1	0	56	32	17	7	4
2	1	1	0	1	59	28	15	6	3
2	0	1	1	0	59	27	15	7	4
2	0	0	0	1	58	24	14	6	2
2	1	0	0	1	56	28	12	5	2
2	1	1	0	0	58	23	11	5	2
2	0	1	0	0	61	32	15	8	4
2	1	0	0	0	55	27	9	5	2
2	0	1	1	1	59	37	12	3	3
2	0	0	0	0	56	40	17	10	6
2	0	0	1	1	60	37	14	5	2
2	1	0	1	1	58	28	12	5	3
2	0	0	1	0	58	37	13	6	2
2	1	0	1	0	63	27	13	8	4
2	0	1	0	1	57	42	14	5	2
2	1	1	1	1	56	35	14	5	3

Figura 3.2.1. Valores de TOC para las diferentes combinaciones de los cationes K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4

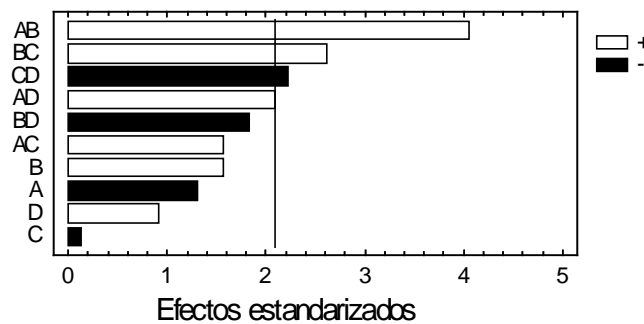
Los resultados obtenidos por Statgraphics no reflejan ningún valor significativo para ninguno de los TOC estudiados, a diferencia del los demás grupos de iones en donde aparece algún ion que tiene mayor significancia que el resto y es capaz de mineralizar la muestra con mayor eficacia. Esto puede deberse a que ninguno de estos iones es capaz de precipitar ningún reactivo, para reaccionar con las especies oxidantes de modo eficiente.

En este caso no mostramos los modelos porque no son modelos predictivos eficaces ya que ninguno de los valores es significativo,



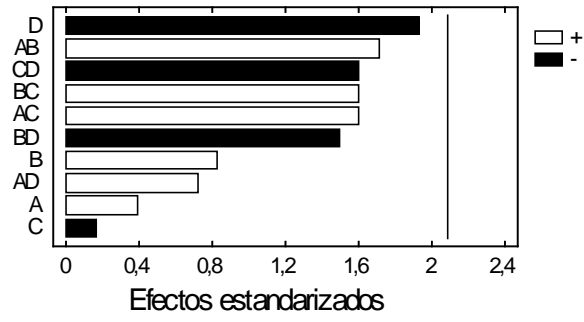
TOC30 (A:K⁺, B:Mg²⁺, C:Ca²⁺, D:NH₄)

Figura 3.2.2.



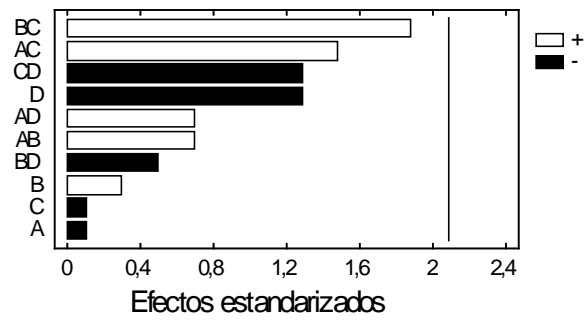
TOC60 (A:K⁺, B:Mg²⁺, C:Ca²⁺, D:NH₄)

Figura 3.2.3.



TOC120 (A:K⁺, B:Mg²⁺, C:Ca²⁺, D:NH₄)

Figura 3.2.4.



TOC300 (A:K⁺, B:Mg²⁺, C:Ca²⁺, D:NH₄)

Figura 3.2.5.

3.3 Efecto de los cationes Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}

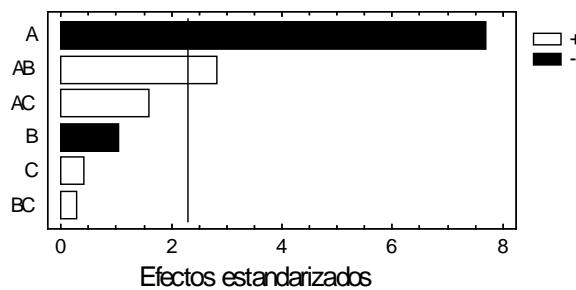
Se estudian a continuación el efecto de otro grupo de cationes: Cu^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} , con cuatro variables respuesta (TOC) y tres factores experimentales (Cationes) con un diseño factorial 2^3 a dos niveles: ausencia-presencia.

La siguiente tabla muestra los resultados de mineralización de las combinaciones. Cu^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} .

BLOQUE	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	TOC 0min	TOC 30min	TOC 60min	TOC 120min	TOC 300min
1	0	1	0	58	20	11	6	3
1	1	1	0	55	11	6	5	4
1	1	0	0	57	10	8	5	5
1	0	0	1	53	28	10	4	3
1	0	1	1	58	23	8	5	2
1	1	0	1	59	13	7	5	5
1	0	0	0	48	24	15	8	5
1	1	1	1	49	14	5	2	2
2	0	1	0	51	26	14	6	3
2	1	1	0	51	11	5	3	2
2	1	0	0	48	11	7	4	3
2	0	0	1	45	21	8	3	1
2	0	1	1	63	21	7	3	2
2	1	0	1	50	11	4	4	4
2	0	0	0	56	29	17	10	6
2	1	1	1	51	17	9	8	6

Figura 3.2.1. Valores de TOC para las diferentes combinaciones de los cationes Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+}

Se observa una clara significancia en el Cu que se puede observar desde los 30min de reacción como demuestra la figura (3.2.2.).

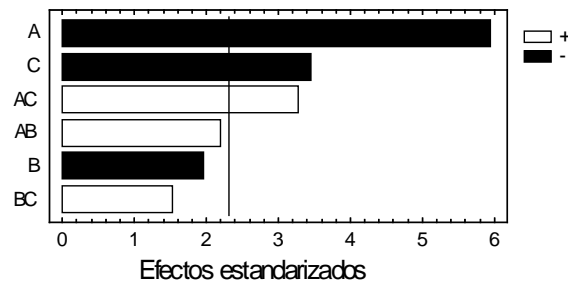


TOC30 (A: Cu^{2+} , B: Zn^{2+} , C: Al^{3+})

$$\text{TOC30} = 51,8 - 33,2 * A + 15,5 * A * B$$

Figura 3.2.2.

Esta predominancia se mantiene también en el TOC de los 60 minutos.

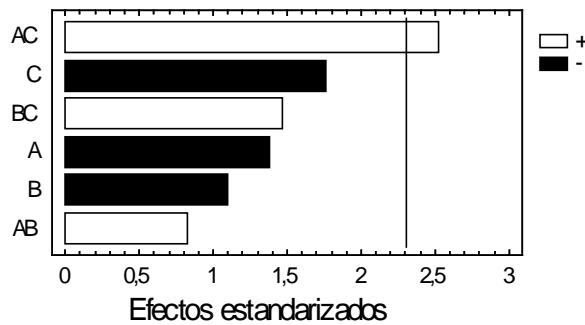


TOC60 (A:Cu²⁺, B:Zn²⁺, C:Al³⁺)

$$\text{TOC60} = 31,4 - 18,5*A - 13,3*C + 10,6*A*C$$

Figura 3.2.3.

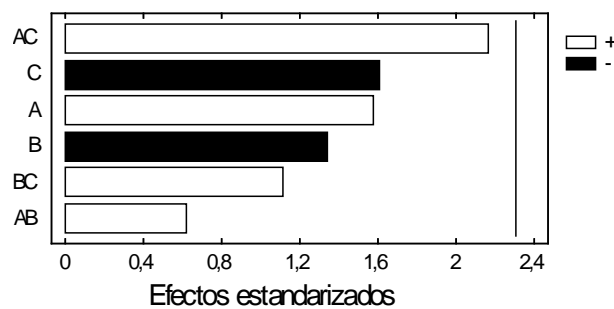
En los posteriores tiempos el Cu pierde significancia como muestran las siguientes figuras:



TOC120 (A:Cu²⁺, B:Zn²⁺, C:Al³⁺)

$$\text{TOC120} = 16,7 + 8*A*C$$

Figura 3.2.4.



TOC300(A:Cu²⁺, B:Zn²⁺, C:Al³⁺)

Figura 3.2.5.

Como para el TOC300 (figura 3.2.5.) ninguno es significativo no mostramos los modelos ya que no son modelos predictivos eficaces.

Destaca el efecto del Cu²⁺ que tiene una significatividad positiva, es decir, que la presencia de Cu²⁺ ayuda a la mineralización de la muestra. Esto es debido a su conocido

efecto fotocatalítico, que es capaz, al igual que lo hace el Fe (II), de cambiar de Cu^{2+} a Cu^+ y viceversa favoreciendo así la mineralización por un proceso tipo-Fenton.

La menor significancia de este catión conforme discurre la reacción puede deberse al elevado grado de mineralización que se consigue en todos los casos, ya que ninguna especie frena apreciablemente la reacción, y por tanto, la única diferencia es el tiempo que se requiere para alcanzar elevadas mineralizaciones, menor en el caso del Cu^{2+} .

El problema que presenta el Cu^{2+} para el tratamiento de aguas es que es tóxico para el ser humano ya que es un metal pesado y añadir esta sal sería peligroso y costosa su recuperación después de tratar las aguas y solo puede estar en muy pequeñas concentraciones.

3.4 Efecto sobre la cinética

Debido al importante efecto que muestra la presencia de Cl^- sobre la mineralización de la muestra, es de esperar que afecte a otros parámetros como son la velocidad de degradación de los plaguicidas y lo que es más importante, sobre la biocompatibilidad de la muestra. Se han realizado para ello experimentos en planta piloto, empleando plaguicidas comerciales. En un primer momento se ha estudiado el efecto que la ausencia o presencia de estos tiene en la desaparición de los plaguicidas.

Para ello se han preparado disoluciones de los plaguicidas Carbaril, Metidatión, Dimetoato y Metasistox 0.05g/L para tratar en planta piloto. En reacciones paralelas se tomaron muestras durante todo el proceso foto-Fenton y se analizaron por cromatografía líquida (HPLC) obteniéndose los siguientes gráficos que muestran la concentración de cada plaguicida obtenida en cada toma dividida entre la concentración inicial frente a la medida de t_{30W} de los dos ensayos: en presencia de cloruros y en ausencia.

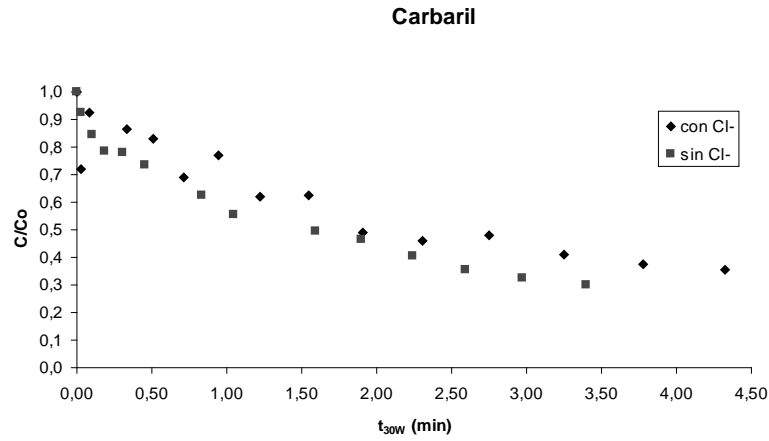


Fig. 3.4.1. Seguimiento de la detoxificación del Carbaril en dos mezclas de plaguicidas por HPLC con y sin cloruros. La gráfica muestra la concentración de plaguicida partido la concentración inicial frente al t_{30W} .

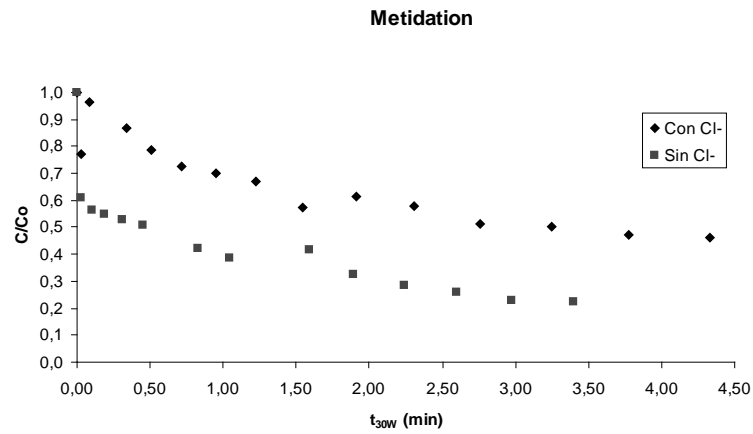


Fig. 3.4.2. Seguimiento de la detoxificación del Metidation en dos mezclas de plaguicidas por HPLC con y sin cloruros. La gráfica muestra la concentración de plaguicida partido la concentración inicial frente al t_{30W} .

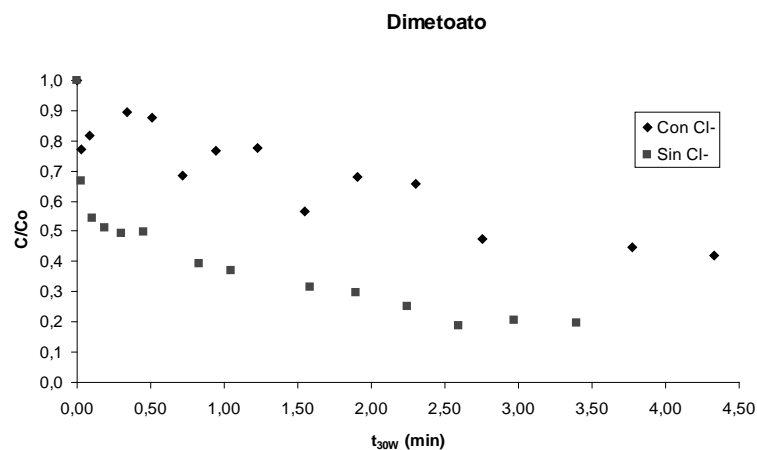


Fig. 3.4.3. Seguimiento de la detoxificación del Dimetoato en dos mezclas de plaguicidas por HPLC con y sin cloruros. La gráfica muestra la concentración de plaguicida partido la concentración inicial frente al t_{30W} .

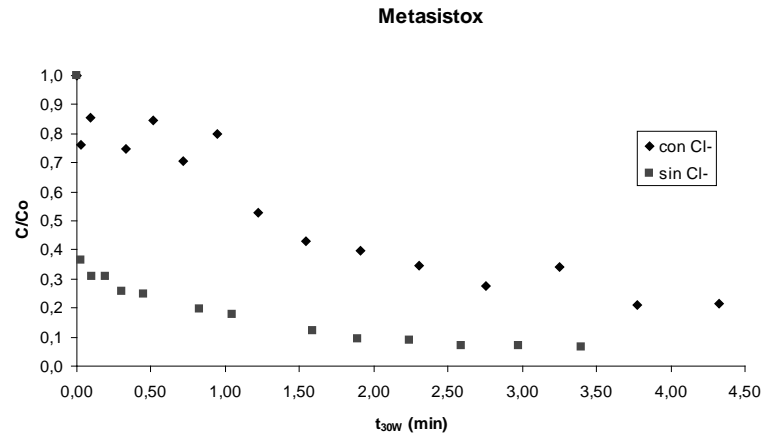
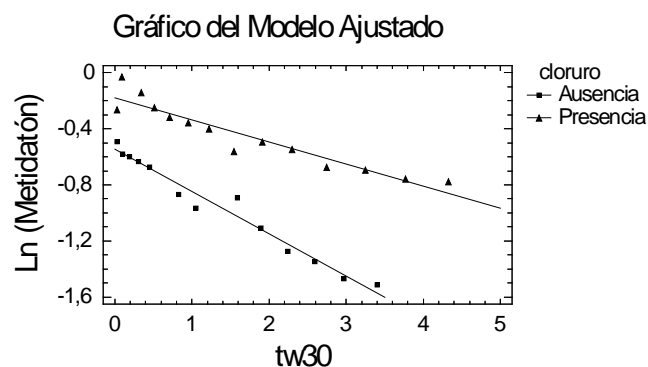


Fig. 3.4.4. Seguimiento de la detoxificación del Metasistox en dos mezclas de plaguicidas por HPLC con y sin cloruros. La gráfica muestra la concentración de plaguicida partido la concentración inicial frente al t_{30W} .

Los gráficos muestran los resultados obtenidos, medidos en HPLC. Representamos la concentración partido la concentración inicial frente t_{30W} . Para todos observamos como la presencia de cloruros influye negativamente en la degradación.

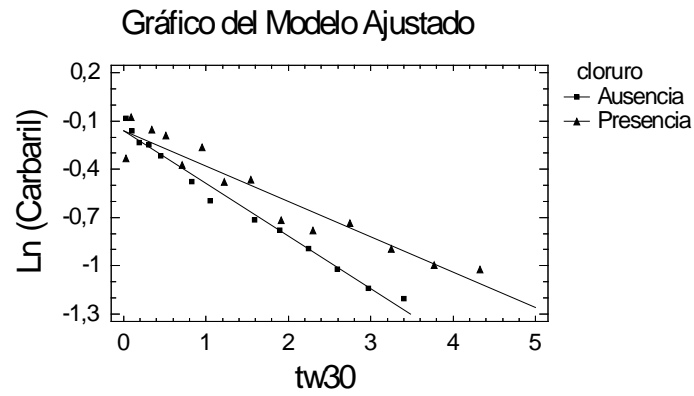
En el Carbaril es en el que encontramos un comportamiento mas parecido tanto para ausencia como para presencia de Cl⁻, mientras que el resto si que muestran una clara diferencia de comportamiento.

Los resultados también se han analizado estadísticamente. El modelo estadístico se expresa mediante un ajuste cinético de primer orden, donde observamos el valor de k (valor de la constante cinética) que es el valor de la pendiente en la ecuación.



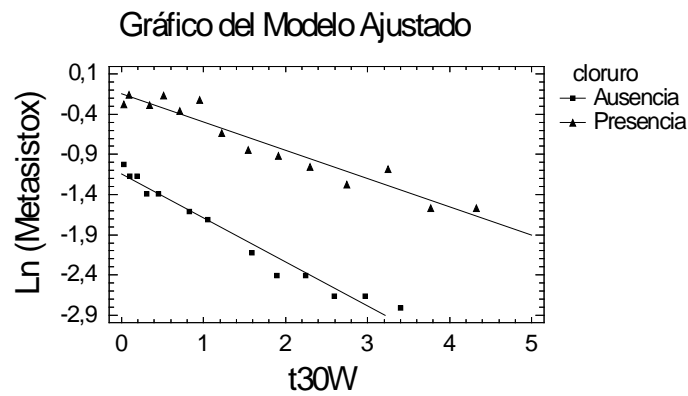
Ausencia de cloruros
 $\text{Ln}(\text{Metidatón}) = -0,547 - 0,300 \cdot t_{30W}$
Presencia de cloruros
 $\text{Ln}(\text{Metidatón}) = -0,179 - 0,157 \cdot t_{30W}$
ajuste R-cuadrado =97%

Fig. 3.4.5. Ajuste cinético y ecuaciones para el Metidatón



Ausencia de cloruros
 $\text{Ln}(\text{Carbaril}) = -0,162 - 0,326 * t_{30W}$
Presencia de cloruros
 $\text{Ln}(\text{Carbaril}) = -0,160 - 0,219 * t_{30W}$
ajuste R-cuadrado =96%

Fig. 3.4.6. Ajuste cinético y ecuaciones para el Carbaril



Ausencia de cloruros
 $\text{Ln}(\text{Metasystox}) = -1,147 - 0,545 * t_{30W}$
Presencia de cloruros
 $\text{Ln}(\text{Metasystox}) = -0,145 - 0,352 * t_{30W}$
ajuste R-cuadrado =98%

Fig. 3.4.5. Ajuste cinético y ecuaciones para el Metidatión

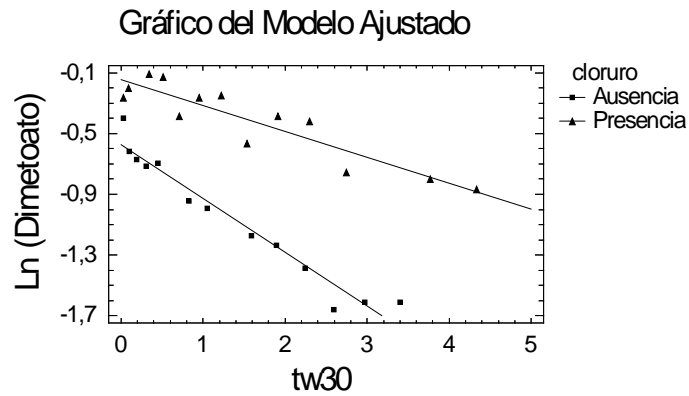


Fig. 3.4.8. Ajuste cinético y ecuaciones para el Dimetoato

De las gráficas anteriores (3.4.5 a 3.4.8.) sacamos los valores de las constantes cinéticas que se resumen en la siguiente tabla y se explican con la ayuda del gráfico (Figura 3.4.9.).

	Sin Cl ⁻	Con Cl ⁻
METIDATION	0.30	0.16
CARBARIL	0.33	0.22
METASISTOX	0.55	0.35
DIMETOATO	0.35	0.17

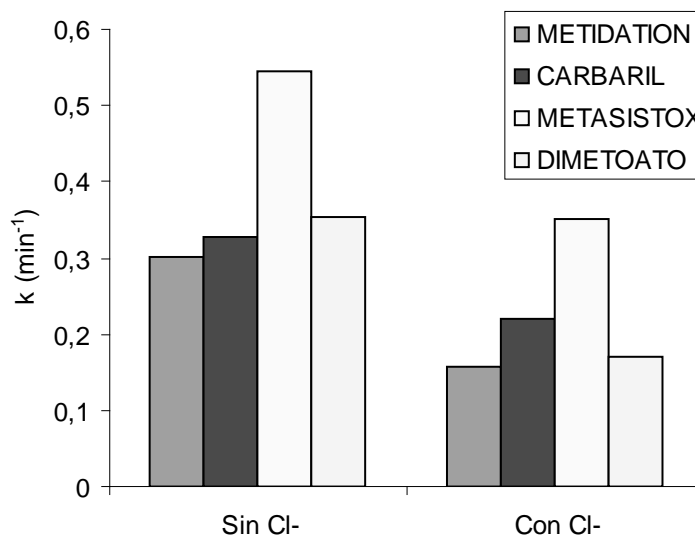


Fig. 3.4.9. Constantes cinéticas de los cuatro plaguicidas comparando los resultados de los experimentos con y sin cloruros

En la gráfica (figura 3.4.9.) podemos observar como de manera general la presencia de cloruros ralentiza la degradación de todos los plaguicidas. El modelo se ha validado y se comporta bien, aunque se ajusta de manera más exacta para los experimentos sin Cl^- .

En el caso del Metidation y del Dimetoato, la ausencia de cloruros, permite degradar el doble que en presencia de estos. En el caso del Carbaril y el Metasistox es también importante aunque no logre doblar el valor de degradación.

También se estudió como afecta la presencia de cloruros al descenso del TOC cuando la reacción se realiza en planta piloto y con plaguicidas comerciales, esto es, en presencia de excipientes orgánicos que introducen un TOC a la muestra (en este caso, el valor inicial de TOC está en torno a 180 mg/l).

Se puede ver que también en este caso se ha observado una fuerte inhibición en la mineralización de la muestra.

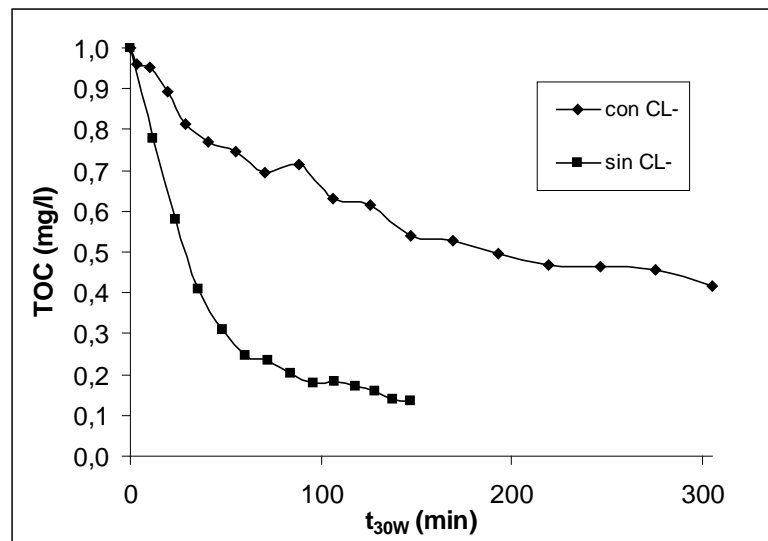


Fig. 3.4.10. Comparativa de descenso de TOC con cloruros y sin cloruros en planta piloto

Los cambios de velocidad en la mineralización de la muestra y en la desaparición del principio activo puede llevar consigo variaciones en la biocompatibilidad de los efluentes. Para ello se han realizado experimentos biológicos para determinar

toxicidad/biodegradabilidad en aquellos puntos que los experimentos anteriores desarrollados en ausencia de Cl^- , han demostrado ser importantes como muestra la gráfica (figura 3.4.11.):

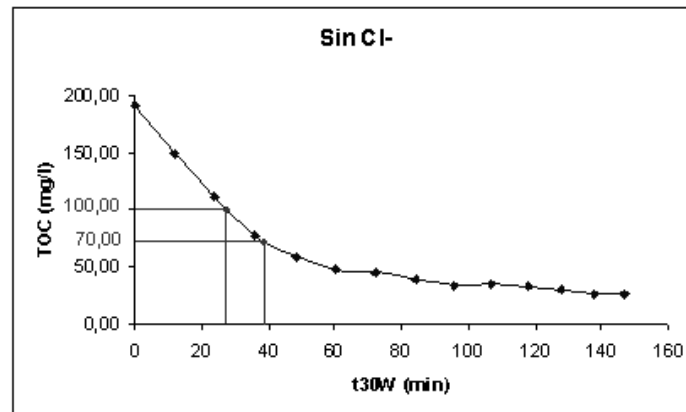


Fig. 3.4.11.

- En el instante inicial.
- En la muestra con un TOC alrededor de 100 mg/L, pues es el punto donde desaparecían todos los principios activos.
- En la muestra con un TOC alrededor de 70, pues es donde se alcanzaba la máxima biodegradabilidad.
- En un tiempo de tratamiento de $t_{30W}=38$ min. , que era la irradiación en la que se alcanzaba la máxima biodegradabilidad en ausencia de cloruros. (TOC=70mg/L, que en presencia de cloruros que corresponde a TOC alrededor de 120 mg/L)

- **Respirometría y relación DBO/DQO**

Se han realizado respirometrías a las muestras anteriormente citadas así como ensayos de DBO y DQO. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos comparados con los resultados obtenidos para los mismos puntos con cloruros.

	OUR _{inh}		DBO/DQO	
	sin Cl ⁻	con Cl ⁻	sin Cl ⁻	con Cl ⁻
INICIAL	62	92	0.05	0.14
T_{30W}=38	0	10	0.6	0.17
TOC=100mg/L	5	0	0.2	0.19
TOC=70mg/L	0	0	0.6	0.4

La tabla muestra que según la respirometría de fangos activos, se consigue la detoxificación de la muestra para un valor de TOC de 100 mg/l; esto es, cuando han desaparecido todos los principios activos de la muestra.

Por otra parte, las medidas de BDO/DQO muestra que en ambos casos la proporción de materia orgánica biodegradable es muy baja, consiguiendo se un fuerte aumento a lo largo del tratamiento, alcanzándose una importante biodegradabilidad para un TOC de 70 mg/l, que era el valor para el que se conseguía un valor óptimo de biodegradabilidad. Así pues, las tendencias observadas son iguales e incluso los datos numéricos no son demasiado diferentes, teniendo en cuenta la incertidumbre que llevan consigo los ensayos biológicos, y más cuando se realizan con lotes de fangos activados diferentes.

- **Zahn Wellens.**

Como hemos observado anteriormente la presencia de cloruros en las aguas ralentiza el proceso de degradación de los plaguicidas, por lo que vamos a estudiar la biodegradabilidad a largo plazo de muestras con cloruros siguiendo la mineralización de las muestras.

El ensayo de Zahn Wellens se realiza con los plaguicidas Ultracid, Sevnol, Laitión y Metasistox (50ppm de cada uno) y se estudian cinco disoluciones:

- Inicial (Sin tratar)
- TOC 100 (Obtenido en planta piloto)
- TOC 70 (Obtenido en planta piloto)
- $t_{30W}=38\text{min}$ (Obtenido en planta piloto)
- Blanco (Con agua destilada)

Las disoluciones de TOC100, TOC70 y $t_{30W}=38$ se obtuvieron en las siguientes condiciones en planta piloto:

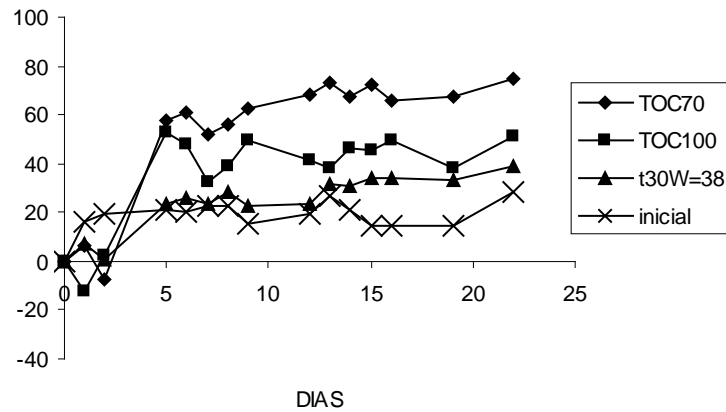
- 1.65g/L NaCl
- 0.08g/L Fe^{2+}
- 1.5ml H_2O_2 30% (manteniendo constante la concentración)
- pH= 2.8

El ensayo de Zahn Wellens se realizó en las siguientes condiciones:

- 2L de cada disolución en agitación y saturación de oxígeno constante.
- Con 3.8 g/L de fangos activos.
- pH comprendido entre 6 y 8.
- En oscuridad

Se tomaron medidas de TOC diarias durante 22 días. La gráfica () muestra el valor de TOC obtenido con la ecuación () frente al tiempo en días:

$$Dt = \left[1 - \frac{(Ct - Cbt)}{(Co - Cbo)} \right] \times 100$$



La tendencia es lógica ya que las muestras mas tratadas logran alcanzar mayor biodegradabilidad y están en coincidencia con las tendencias obtenidas en los ensayos anteriores..

4. CONCLUSIONES

El estudio de los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y NO_3^- ha demostrado que, en primer lugar, el PO_4^{3-} es tan significativo porque reacciona con el hierro formándose un fosfato de hierro insoluble que impide que se desarrollen tanto el proceso Fenton como el foto-Fenton debido a que quita el hierro de la reacción. Por este motivo se eliminó del diseño, lo cual reveló la significancia del Cl^- , que demostró que la presencia de cloruros ralentiza significativamente la velocidad en la mineralización de la muestra. Esto no es debido a una precipitación como es el caso del PO_4^{3-} sino a una disminución en la cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ presentes en el medio.

Para el estudio de los cationes Cu^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} los resultados han reflejado que el Cu^{2+} sí que tiene una significancia importante. En este caso la presencia del catión Cu^{2+} ayuda a la mineralización de la muestra. Esto es debido al efecto fotocatalítico del catión que al igual que el Fe (II) cambia a Fe(III) y viceversa, el Cu^{2+} lo hace a Cu^+ favoreciendo así la mineralización de la muestra por un proceso tipo foto-Fenton.

La presencia de cloruros también afecta a la velocidad de degradación de los principios activos, y en consecuencia, a la biodegradabilidad del efluente. En estos casos, se ha demostrado que la verdadera variable que correlaciona con la biocompatibilidad del efluente es el porcentaje de mineralización y no el tiempo de irradiación o la radiación acumulada.

5. BIBLIOGRAFIA

UNESCO-WWAP 2003. Water for people, water for life. Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo- The World Assessment Report.

Pignatello, J.J., Oliveros, E. and MacKay, A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1-84.

Ciesla P., Kocot P., Mytych P., Stasicka Z. 2004 Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *J. Molec. Catal. A.* 224, 17-33.

Rodríguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C. 2002. Photo_Fenton treatment of biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 151,129-135.

Design and analysis of experiments. Douglas C. Montgomery. Universidad Estatal de Arizona. Ed. Limusa.

Agrios, A.G. and Pichat, P. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. *J. Appl. Electrochem.* 2005, 35, 655-663.

Amat, A.M., Arques, A., Beneyto, H., García, A., Miranda, M.A. and Seguí, S. (2003) Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study. *Chemosphere* 53, 79-86.

Amat, A.M., Arques, A., Galindo, F., Miranda, M.A., Santos-Juanes, L., Vercher, R.F. and Vicente, R. (2007) Acridine yellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant. *Appl. Catal. B: Environ.* 73, 220-226.

APHA AWWA WPCF (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater (20th ed.). Washington, DC: American Public Health Association.

Calza, P., Pelizzetti, E. and Minero, C. (2005) The fate of organic nitrogen in photocatalysis: an overview. *J. Appl. Electrochem.* 35, 665-673.

Evgenidou, E., Fytianos, K. and Poullos, I. (2005) Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A* 175, 29-38.

Farré, M. and Barceló, D. (2003) Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis. *Trends Anal. Chem.* 22, 299-310.

García-Ripoll, A., Amat, A.M., Arques, A., Vicente, R., López, M.F., Oller, I., Maldonado, M.I. and Gernjak, W. (2007) Increased biodegradability of UltracidTM in aqueous solutions with solar TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere* 68, 293-300.

Guhl, W. and Steber, J (2006) The value of biodegradation screening test results for predicting the elimination of chemicals' organic carbon in waste water treatment plants. *Chemosphere* 63, 9-16.

Gutiérrez, M., Etxebarria, J. and de las Fuentes, L. (2002) Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between microtox[®] and activated sludge oxygen uptake inhibition. *Water Res.* 36, 919-924.

Herrmann, J.M., Duchamp, C., Karkmaz, M., Hoai, B.T., Lachheb, H., Puzenat, E. and Guillard, C. (2007) Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* 146, 624-629.

Hidaka, H., García-López, E., Palmisano, L. and Serpone, N. (2008) Photoasisted mineralization of aromatic and aliphatic N-heterocycles in aqueous titanium dioxide suspensions and the fate of the nitrogen heteroatoms. *Appl. Catal. B: Environ.* 78, 139-150.

Ikehata, K. and El-Din, M.G. (2005) Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review (Part I), *Ozone Sci. Eng.* 27, 83-114.

Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A. (2003) Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal B: Environ.* 42, 319-335.

Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. and Herrmann, J.M. (2002) Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl. Catal. B: Environ.* 39, 75-90.

Lapertot, M.E. and Pulgarín, C. (2006) Biodegradability assessment of several priority hazardous substances: Choice, application and relevance regarding toxicity and bacterial activity. *Chemosphere* 65, 682-690.

Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A. and Pulgarin, C. (2007) Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. A* 186, 34-40.

Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A.M. (1993) Photochemical processes for wastewater treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.

Low, G.K.C., McEvoy, S.R. and Matthews, R.W. (1991) Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environ. Sci. Technol.* 25, 460-467.

Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D.C., Maldonado, M.I., Fernández-Ibáñez, P. and Gernjak, W. (2007) Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catal. Today* 122, 137-149.

Mantzavinos, D. and Psillakis, E. (2004) Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 431-454.

Muñoz, I., Peral, J., Ayllón, J.A., Malato, S., Passarinho, P. and Doménech, X. (2006) Life cycle assessment of coupled solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment. *Water Res.* 40, 3533-3540.

Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M. I., Pérez-Estrada, L.A, Sánchez-Pérez, J.A. and Malato, S. (2006) Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale, *J. Hazard. Mater.* 138, 507-517.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Pérez-Estrada, L.A., Muñoz, J.A., Ramos, C. and Pulgarin, C. (2007a) Pre-industrial-scale combined solar photo-Fenton and immobilized biomass activated-sludge biotreatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 7467-7475.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., Maldonado, M.I. and Gassó, R. (2007b) Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catal. Today* 129, 69-78.

Pignatello, J.J., Oliveros, E. and MacKay, A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1-84.

Ren, S. (2004) Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments. *Environ. Int.* 30, 1151-1164.

Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Peringer, P., Benitez, N. and Pulgarin, C. (2002) Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catal. Today* 76, 301-315.

Ubay Cokgor, E., Arslan Alaton, I., Karahan, O., Dogruel, S. and Orhon, D. C. (2004) Biological treatability of raw and ozonated penicillin formulation effluent. *J. Hazard. Mater. B* 116, 159-166.

Ubay Cokgor, E., Ozdemir, S., Karahan, O. Insel, G and Orhon, D. (2007) Critical appraisal of respirometric methods for metal inhibition on activated sludge. *J. Hazard. Mater.* 139, 332-339.