

Trabajo Fin de Máster



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE SUSTANCIAS PELIGROSAS PRESENTES EN AGUAS DE SALIDA DE EDAR MEDIANTE OZONO/LUZ UV

Realizado por:
Manuel González Finol

Directora: Judith Sarasa Alonso

Máster Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería
Química y del Medio Ambiente



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnología
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza

Curso 2010-2011

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dar las gracias...

A mis padres, por su cariño incondicional. Gracias por esas palabras de aliento en los momentos más difíciles.

A mi hermana, por su cariño, paciencia y confianza.

A mi directora del trabajo, Dra. Judith Sarasa Alonso, por su ayuda, dedicación, paciencia, pero sobretodo, por su apoyo incondicional.

A mis compañeros de laboratorio, Nati, Isa, Jorge y María, por la ayuda que me suministraron en todo momento y por los buenos momentos vividos.

A la Agrupación Aragonesa de Venezuela, al Servicio de las Comunidades Aragonesas del Exterior y al Gobierno de Aragón por su apoyo y confianza al concederme la ayuda para la realización de estudios en el curso 2010/2011 en Zaragoza, dirigidas a aragoneses y sus descendientes residentes en determinados países de América.

A la Secretaría de Estado de Universidad e Investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación, a la Diputación General de Aragón y a la Fundación Caixa Catalunya por la financiación de esta investigación a través del proyecto "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada" (CTM2008-01876/TECNO).

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE SUSTANCIAS PELIGROSAS PRESENTES EN AGUAS DE SALIDA DE EDAR MEDIANTE OZONO/LUZ UV

RESUMEN

Las aguas regeneradas son aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan. Los procesos de oxidación avanzada utilizan la combinación de oxidantes, radiación ultravioleta y/o catalizadores para generar radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), especies que oxidan los contaminantes orgánicos presentes.

El presente trabajo ha sido realizado dentro del grupo de investigación Calidad y tratamiento de aguas perteneciente al IUCA (Instituto Universitario de Ciencias Ambientales) de la Universidad de Zaragoza. Así mismo, forma parte del Proyecto "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008/-001876/TECNO)" cofinanciado por el Ministerio de Ciencia e Innovación-FEDER y Convenio Diputación General de Aragón-Fundación Caixa Catalunya. El objetivo de la presente investigación es estudiar el efecto del tratamiento ozono/ultravioleta en la degradación de sustancias peligrosas en el agua de salida de una EDAR urbana. Las sustancias peligrosas seleccionadas fueron: plaguicidas (isoproturón, 3,4-dicloroanilina, prometón, simazina, terbutilazina, terbutrina, metolacloro, clorpirifos y clorfenvinfos), nonilfenoles (4-tert-octilfenol) y cloroformo.

Para llevar a cabo el objetivo propuesto fue necesario poner en marcha una planta piloto de fangos activados, la cual produce agua sintética con características similares a un agua residual real de salida de una EDAR. El agua de salida sintética se caracteriza para conocer los parámetros iniciales. Se fortifica la muestra con las sustancias peligrosas y se aplica el tratamiento de ozono combinado con luz ultravioleta en condiciones óptimas para así poder estudiar la eficacia de la degradación en base a parámetros físico-químicos y a la concentración de sustancias peligrosas. Se utilizaron dos tipos de instalaciones al momento de aplicar el tratamiento combinado: en un único reactor y en dos reactores. La dosis óptima de ozono fue de 13 mg/L y 3 minutos de contacto.

Después de aplicar el tratamiento ozono/luz UV a la muestra de agua fortificada, se obtuvo entre un 53-64% de degradación para el cloroformo y, entre un 57 y 61% para el 4-tert-octilfenol. El porcentaje de degradación del isoproturón, 3,4-dicloroanilina, simazina, prometón, terbutilazina, terbutrina y clorpirifos se encuentra entre un 6 y un 56%.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	9
2. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA BASADAS EN OZONO	13
2.1 Introducción	13
2.2 Procesos de oxidación con ozono	14
2.2.1 Proceso combinado O ₃ /H ₂ O ₂	16
2.2.2 Proceso combinado O ₃ /UV	16
2.2.3 Eliminación de contaminantes mediante ozono/luz UV ...	17
3. METODOLOGÍA	21
3.1 Preparación de la muestra sintética de agua residual	21
3.2 Fortificación de la muestra sintética	22
3.3 Caracterización de la muestra de agua residual	23
3.4 Descripción de las instalaciones	25
3.4.1 Ensayos preliminares: Tratamiento con ozono	25
3.4.2 Calibrado del ozonizador	26
3.4.3 Tratamiento combinado O ₃ /UV	28
4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	31
4.1 Caracterización de la muestra sintética	31
4.2 Ensayos preliminares	31
4.3 Aplicación del tratamiento ozono/luz UV. Evolución de parámetros físicos-químicos	34
4.3.1 Tratamiento combinado O ₃ /UV en un único reactor	34
4.3.2 Tratamiento combinado O ₃ /UV en dos reactores	35
4.4 Aplicación del tratamiento ozono/luz UV. Evolución de las sustancias peligrosas	37
5. ESTIMACIÓN DE COSTES	41
6. CONCLUSIONES	43
7. BIBLIOGRAFÍA	45
ANEXOS	51
Anexo I. Ensayos para la determinación de las condiciones óptimas de aplicación del ozono	53
Anexo II. Criterios de calidad para la reutilización de las aguas según sus usos	71
Anexo III. Propiedades de los plaguicidas estudiados	75

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El desarrollo económico de un país conlleva la implementación de nuevas tecnologías para satisfacer la creciente demanda de recursos. Es precisamente este desarrollo el que impulsa la necesidad de disponer de recursos hídricos adicionales para poder llevar a cabo las nuevas actividades industriales o agrícolas.

La escasez, de tipo temporal o estructural, de recursos hídricos en muchas regiones ha sido un factor clave para contemplar la posibilidad de reutilizar aguas residuales de origen urbano ya depuradas. Las aguas regeneradas son aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan. Dicho tratamiento se lleva a cabo en las Estaciones Regeneradoras de Aguas Residuales (ERAR) y deben cumplir lo establecido en el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas (B.O.E., 2007).

En España, la producción de agua regenerada (plantas en operación) alcanza los 224 Hm³/año, siendo el sector agrícola el mayor consumidor con un 71% (ASERSA, 2006). Dentro de este ámbito, el riego agrícola es la principal aplicación de agua reutilizada. Los usos industriales y urbanos son los menos empleados. La distribución de los diferentes usos del agua regenerada en España se detalla en la figura 1.1.

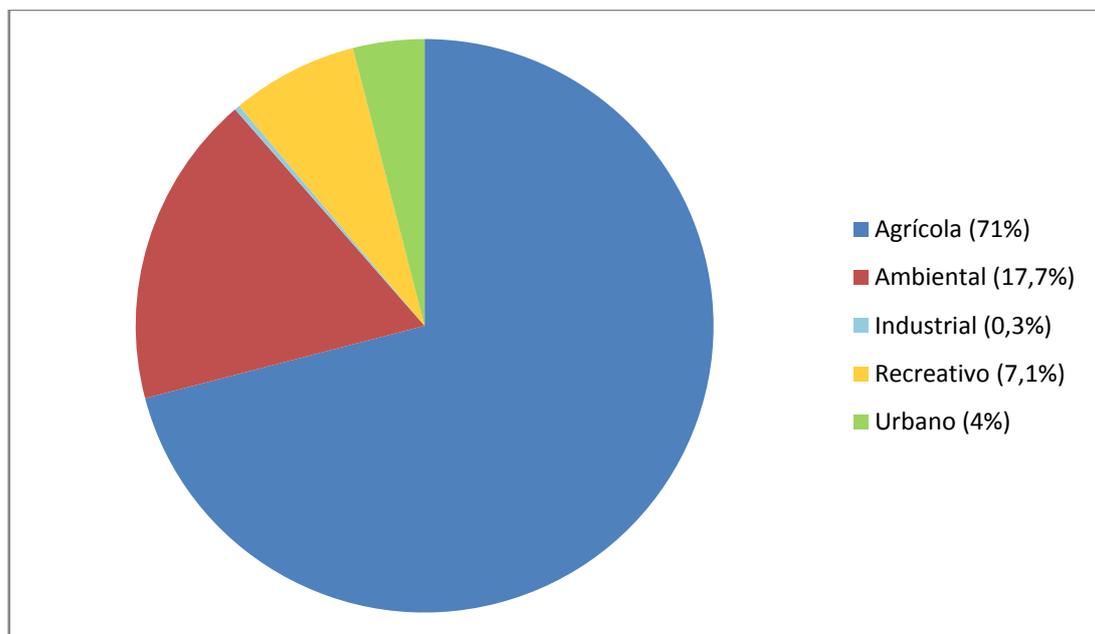


Figura 1.1. Distribución de los usos del agua regenerada en España (Fuente: Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas)

Las limitaciones establecidas por el RD 1620/2007 abarcan parámetros físico-químicos y parámetros microbiológicos para usos como los urbanos (residencial y servicios), usos agrícolas, usos industriales, usos recreativos y usos ambientales. Igualmente prohíbe la reutilización de aguas para el consumo humano (salvo situaciones de declaración de catástrofe en las que la autoridad sanitaria especificará los niveles de calidad exigidos a dichas aguas y los usos), para los usos propios de la industria alimentaria (uso de aguas de proceso y limpieza en la industria alimentaria), para uso en instalaciones hospitalarias y otros usos similares, para el cultivo de moluscos filtradores en acuicultura, para el uso recreativo como agua de baño, para el uso en torres de refrigeración y condensadores evaporativos, para el uso en fuentes y láminas ornamentales en espacios públicos o interiores de edificios públicos y para cualquier otro uso que la autoridad sanitaria o ambiental considere un riesgo para la salud de las personas o un perjuicio para el medio ambiente, cualquiera que sea el momento en el que se aprecie dicho riesgo o perjuicio. Este Real Decreto establece además que en el caso de que existan sustancias peligrosas, se deberán cumplir las normas de calidad ambiental para aguas superficiales y/o subterráneas.

Es necesario por tanto, tener en cuenta el Real Decreto 995/2000, del 2 de junio, el cual fija los objetivos de calidad en el medio acuático para determinadas sustancias peligrosas, denominadas *sustancias preferentes*, entre las cuales también se encuentran algunos plaguicidas (B.O.E., 2000). En la Unión Europea es la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, la que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas (D.O.C.E., 2000). Uno de los objetivos de esta Directiva es el control de la contaminación causada por sustancias peligrosas a cuerpos receptores de agua y obliga a los Estados miembros a establecer puntos de control de la contaminación causada en el medio acuático por sustancias peligrosas que establece en la lista de las denominadas *sustancias prioritarias*. La Directiva 2006/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático, establece la necesidad de reducir la contaminación de las aguas causada por determinadas sustancias persistentes, tóxicas y bioacumulables, con el objetivo de proteger el medio acuático (D.O.U.E., 2006). Por otro lado, la Directiva 2008/105/CE del parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, fija las normas de calidad ambiental de las sustancias prioritarias, entre las que se encuentran diversos plaguicidas (D.O.U.E., 2008).

En la última década, la problemática causada por el aumento de sustancias contaminantes en el agua ha generado una rápida evolución en las investigaciones dedicadas a la protección del medio ambiente. Muchos investigadores han destacado el rol protagónico de los Procesos de Oxidación

Avanzada (POAs) para la eliminación de sustancias contaminantes que modifiquen las características físicas, químicas y/o microbiológicas del agua. Los POAs utilizan la combinación de oxidantes, radiación ultravioleta y/o catalizadores para generar radicales, principalmente el hidroxilo (OH[·]), los cuales son especies muy oxidantes y reactivas que oxidan los contaminantes orgánicos presentes en el medio. El tratamiento ozono/luz UV forma parte de estos procesos.

El objetivo principal de esta investigación es estudiar el efecto del tratamiento ozono/ultravioleta en la degradación de sustancias peligrosas en el agua de salida de una EDAR urbana. Las sustancias peligrosas habitualmente presentes fueron seleccionadas teniendo en cuenta datos bibliográficos y reales derivados del análisis de las aguas residuales procedentes de distintas depuradoras de la Cuenca del Ebro. Las sustancias seleccionadas fueron: plaguicidas (isoproturón, 3,4-dicloroanilina, prometón, simazina, terbutilazina, terbutrina, metolacloro, clorpirifos y clorfenvinfos), nonilfenoles (4-tert-octilfenol) y cloroformo. El presente trabajo ha sido realizado dentro del grupo de investigación Calidad y tratamiento de aguas perteneciente al IUCA (Instituto Universitario de Ciencias Ambientales) de la Universidad de Zaragoza. Así mismo, forma parte del Proyecto “Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008/-001876/TECNO)” cofinanciado por el Ministerio de Ciencia e Innovación-FEDER y Convenio Diputación General de Aragón-Fundación Caixa Catalunya.

Algunos autores han demostrado la eficacia del tratamiento combinado ozono/luz UV en aplicaciones ambientales. Por ejemplo, Lamsal et al. (2011) concluyeron que el tratamiento combinado ozono/luz UV produce una disminución del carbono orgánico total del 31% y una reducción del potencial de formación de trihalometanos del 75%. Por otra parte, Chin y Bérubé (2005) determinaron que el tratamiento combinado ozono/luz UV produce una mineralización significativa del carbono orgánico. Ormad et al. (2008) llegaron a la conclusión de que la oxidación con ozono es un tratamiento eficiente para la degradación de la mayoría de los pesticidas presentes en el agua de abastecimiento en una estación potabilizadora (ver capítulo 2).

El objetivo principal del presente trabajo de investigación se desglosa en los siguientes objetivos específicos:

- Poner en marcha una planta piloto para la obtención de una muestra sintética representativa del agua de salida de EDAR sobre la cual realizar los experimentos de oxidación.
- Analizar el agua de salida sintética mediante parámetros globales para conocer sus características principales.

- Aplicar el tratamiento O₃/UV sobre muestras sintéticas, con y sin sustancias peligrosas, para estudiar la variación de los parámetros físico-químicos.
- Estudiar la eficacia del tratamiento O₃/luz UV sobre muestras sintéticas fortificadas con las sustancias peligrosas determinando el grado de eliminación y/o degradación de las mismas.
- Estimar los costes derivados del tratamiento.

Para conseguir los objetivos propuestos se pone en marcha una planta piloto de fangos activados con recirculación a escala de laboratorio. El agua de salida de dicha planta se caracteriza mediante parámetros iniciales como pH, temperatura, conductividad, turbidez, sólidos en suspensión, oxígeno disuelto, demanda química de oxígeno, alcalinidad y carbono orgánico disuelto. Posteriormente se aplica el tratamiento O₃/luz UV en condiciones óptimas mediante dos instalaciones distintas.

2. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA BASADAS EN OZONO

2.1 Introducción

En el pasado, el interés principal de los investigadores era determinar el efecto directo de ciertos contaminantes en el agua y su impacto negativo a corto plazo sobre el ecosistema. Sin embargo, las evaluaciones medioambientales han revelado que los efectos negativos de un gran número de estos contaminantes se detectan luego de un largo período de tiempo (Oller et al., 2010). Por esta razón, hoy en día existe un gran interés en el desarrollo de tecnologías que permitan la degradación de sustancias contaminantes que no pueden ser eliminadas mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o a su baja biodegradabilidad. Dentro de este ámbito, las técnicas de oxidación avanzada son consideradas como la mejor alternativa existente.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son aquellos procesos capaces de generar radicales hidroxilo en una cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio (Glaze et al., 1987). La aplicación de dichos procesos puede conducir a la completa mineralización de los contaminantes o, al menos, a su transformación en productos inocuos.

Los procesos de oxidación avanzada, aunque usan sistemas reactantes diferentes, incluyendo los procesos de degradación fotoquímica (UV/O₃, UV/H₂O₂), fotocatalisis (TiO₂/UV, reactivo foto-Fenton) y procesos de oxidación química (O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺), tienen la misma característica química: la producción de radicales OH[·]. Estos radicales son especies muy reactivas y atacan a la mayoría de las moléculas orgánicas, caracterizándose por una baja selectividad (Osorio et al., 2010).

El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar del orden de 10⁶ a 10¹² veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono (Domènech et al., 2001). En la tabla 2.1 se indican los potenciales de oxidación de distintas especies, mostrando que después del flúor, el OH[·] es el oxidante más potente.

Los procesos de oxidación avanzada tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ están total o parcialmente comercializadas.

Tabla 2.1. Potenciales de oxidación para distintos agentes oxidantes (Pey, 2008)

Especie química	Potencial de oxidación E^0 (V, 25 °C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Acido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

2.2 Procesos de oxidación con ozono

El ozono (O_3) es una sustancia cuya molécula está compuesta por tres átomos de oxígeno. El oxígeno molecular al disociarse produce dos átomos altamente reactivos, los cuales a su vez se unen a otra molécula de oxígeno formando moléculas de ozono (O_3). A temperatura y presión ambiental el ozono es un gas azul de olor metálico y picante, peligroso para la respiración pues ataca las mucosas.

Existen varias formas de obtener ozono en la industria. Por medio de ozonizadores, el método consiste en hacer pasar aire a través de unos tubos de vidrio con superficies metalizadas dispuestos de forma concéntrica. Entre ellos se hace saltar una descarga de alta diferencia de potencial (unos 15 kV) y alta frecuencia (50 Hz) que actúa sobre las moléculas de oxígeno, provocando la formación del ozono (O_3).

La primera aplicación del ozono y la más extendida ha sido la desinfección de las aguas. El ozono es un poderoso oxidante capaz de destruir, en pocos segundos, virus, bacterias, parásitos, priones, hongos, mohos, esporas y otros muchos contaminantes. Así mismo, el ozono actúa con gran rapidez sobre la materia orgánica y es capaz además de eliminar sustancias peligrosas como plaguicidas.

La reacción del ozono con la materia orgánica tiene lugar según dos mecanismos (Hoigné y Bader, 1976; Beltrán et al., 1994):

- La acción directa y muy selectiva del ozono molecular sobre los compuestos orgánicos que presentan sitios de elevada densidad electrónica.
- La acción indirecta de tipo radicalaria y no selectiva sobre la materia orgánica, cuya entidad oxidante principal es el radical OH^\cdot producido durante la descomposición del ozono en el agua.

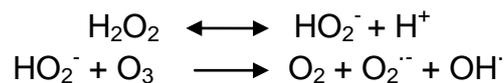
La acción directa del ozono sobre los contaminantes presentes en el agua es ventajosa ya que es capaz de degradar compuestos de alto peso molecular. Sin embargo, la ozonización da como resultado compuestos refractarios a la oxidación directa del ozono y, a su vez, es ineficaz para degradar determinados contaminantes, por lo que en muchos casos resulta conveniente la utilización de un oxidante menos selectivo que el ozono molecular (Hoigné y Bader, 1976). La acción indirecta del ozono involucra radicales (moléculas con un electrón desapareado), la mayoría de los cuales son altamente inestables y reaccionan inmediatamente con otra molécula con el fin de conseguir el electrón faltante (Gottschalk et al., 2010). Dicha reacción radicalaria, de carácter no selectivo, es bastante útil para solucionar problemas de contaminación en aguas residuales. La versatilidad de los tratamientos de oxidación avanzada radica en la posibilidad de producir radicales OH^\cdot a partir de distintas vías, lo cual genera una mejor correlación con los requerimientos del tratamiento.

Los principales sustratos que reaccionan con el ozono según la vía directa son los hidrocarburos insaturados y compuestos aromáticos activados con sustituyentes donores de electrones ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, etc.). Ahora bien, los principales sustratos que reaccionan con el ozono según el mecanismo indirecto o radicalario son los hidrocarburos saturados y derivados halogenados, ácidos alifáticos, aldehídos, cetonas, alcoholes, etc. Igualmente, es importante resaltar que la condición que más favorece la vía molecular del ozono (acción directa) es el medio ácido, mientras que la descomposición a través del mecanismo radicalario (acción indirecta) se ve favorecida en un medio básico (García, 2010). La materia orgánica reaccionará, por lo tanto, por una combinación de ambas reacciones (directa e indirecta), dependiendo de la composición del agua tratada, del pH y de la dosis de ozono. Debe tenerse cuidado de no elevar excesivamente el pH, ya que los iones carbonato y bicarbonato consumen los radicales hidroxilo generados para formar radicales del ión carbonato ($\text{CO}_3^{\cdot-}$), también oxidantes pero con menor capacidad (Andreozzi et al., 1999; Domènech et al., 2001).

2.2.1 Proceso combinado O_3/H_2O_2

La característica principal que posee el ozono es la de eliminar y/o degradar contaminantes orgánicos presentes en el medio. Ahora bien, el uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica.

Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es una de las más usadas. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales OH^\cdot para así degradar los compuestos orgánicos. Es así como la descomposición del ozono es acelerada por la adición de peróxido de hidrógeno, incrementando la concentración de radicales en el medio. El peróxido de hidrógeno reacciona muy lentamente con la molécula del ozono en agua, siendo su base conjugada (HO_2^-) la que puede reaccionar con el ozono molecular, iniciando la formación de radicales hidroxilo en dos pasos (Glaze et al., 1987; Safarzadeh-Amiri, 2001; Murillo, 2010):



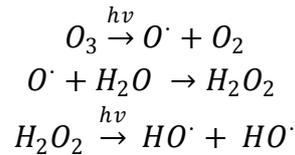
El proceso es caro pero rápido y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones ($\mu\text{g/L}$), a pH entre 7 y 8. El tratamiento O_3/H_2O_2 se ha aplicado para eliminar numerosos compuestos. Los plaguicidas molinato, diurón, linurón y prometón se degradan eficazmente a pH básico, aunque por otro lado se generan subproductos (Chen et al., 2008). Acero et al. (2008) encontraron que el clorfenvinfos se degrada un 75% en 1 minuto con una dosis de ozono de 2 mg/L y de $H_2O_2 = 20,8 \mu\text{M}$. Benítez et al. (2007) obtuvieron una degradación de casi el 100% en 10 minutos de los herbicidas isoproturón, clortolurón, diurón y linurón con O_3 y O_3/H_2O_2 . La dosis de O_3 fue de 0,05 mg O_3/mgTOC y la dosis de H_2O_2 fue 0,01 M. En esta degradación influye la naturaleza del herbicida y se mejora al agregar H_2O_2 o al aumentar la dosis de O_3 . Los clorobencenos y DDTs fueron degradados utilizando ozono y peróxido de hidrógeno. Dicha degradación fue mucho más eficiente que cuando se utiliza solo ozono (Ormad et al., 1997).

2.2.2 Proceso combinado O_3/UV

El proceso combinado ozono/luz UV es un tratamiento avanzado que se utiliza para lograr una efectiva oxidación y destrucción de compuestos orgánicos tóxicos y refractarios en el agua. Básicamente, las disoluciones

acuosas saturadas con ozono son irradiadas con luz ultravioleta ($\lambda=254$ nm) generando la descomposición del O_3 en H_2O_2 , que a su vez se fotoliza generando OH^\cdot y reaccionando con el exceso de O_3 (Lafi y Al-Qodah, 2006; García, 2010).

El proceso de oxidación O_3/UV es muy complejo ya que los radicales OH^\cdot son producidos mediante distintos mecanismos de reacción. De manera simplificada, las reacciones que tienen lugar son (Andreozzi et al., 1999):



La eficiencia del proceso combinado O_3/UV es superior a la aplicación de sólo O_3 o radiación UV directa. El método se ha aplicado a la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en decoloración de aguas de la industria del papel y en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados (saturados e insaturados). Igualmente, es el mejor método para el tratamiento de los policlorobifenilos (Domènech et al., 2001). Más concretamente, este proceso es efectivo para depurar aguas contaminadas con plaguicidas. Por ejemplo, el linurón se degrada el 100% en 10 minutos a pH 6, (concentración del contaminante igual a 0,1mM) y luz UV de $\lambda=253,7$ nm (Rao y Chu, 2009; 2010).

El dimetil-sulfóxido, un compuesto de uso industrial, se degrada totalmente en 60 minutos bajo las siguientes condiciones: concentración del contaminante igual a 1 g/L, una dosis de ozono de 18,4 mg/L/min e intensidad de luz UV igual a 5,5 mW cm^{-2} (Wu et al., 2007). Colorantes, compuestos nitroheterocíclicos y el compuesto N-nitrosodietilamina también fueron degradados de manera eficaz con esta técnica (Shu y Chang, 2005; Xu et al., 2010).

2.2.3 Eliminación de contaminantes mediante ozono/luz UV

Se ha encontrado en numerosos estudios que el proceso combinado ozono/luz ultravioleta es un proceso efectivo para la eliminación de diversos contaminantes en el agua. Lamsal et al. (2011) evaluaron el efecto del tratamiento con ozono, luz UV y los tratamientos combinados de H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV y O_3/UV en la eliminación de materia orgánica natural y en la reducción del potencial de formación de los subproductos de desinfección en el agua tratada proveniente del río French River (Canadá). Según dicha investigación, el tratamiento combinado ozono/luz UV genera una disminución

del carbono orgánico total en un 31% y una reducción del potencial de formación de trihalometanos en un 75%.

Por otra parte, de acuerdo con los resultados obtenidos en la investigación llevada a cabo por Chin y Bérubé (2005), el 50% del carbono orgánico total (COT) encontrado en el agua fue eliminado luego de 60 minutos de tratamiento. A partir de dicha investigación se concluye que el tratamiento combinado ozono/luz UV produce una mineralización significativa del carbono orgánico. Así mismo, el tratamiento combinado ya mencionado redujo significativamente el potencial de formación de los trihalometanos, en particular el del cloroformo, el cual disminuyó un 80% aproximadamente.

Irmak et al. (2005) estudiaron la descomposición y completa degradación de dos disruptores endocrinos (17 β -estradiol y bisfenol A) mediante dos métodos: ozono y tratamiento combinado ozono/luz UV. Al realizar el tratamiento O₃/luz UV, la cantidad de ozono consumido disminuyó en un 22,5% en comparación con el tratamiento en el cual se utilizó solo ozono. Al aplicar una dosis de 9,70.10⁻³ mmol/min O₃ se alcanzó la completa degradación del 17 β -estradiol luego de 195 minutos de tratamiento, mientras que, aplicando la misma dosis de ozono, la completa degradación del bisfenol A se consigue a los 218 minutos.

Por su parte, Ormad et al. (2008) evaluaron la efectividad de diversos tratamientos comúnmente utilizados en las estaciones potabilizadoras de agua para la eliminación de 44 plaguicidas, entre los que se encuentran los 9 analizados en la presente investigación. La preoxidación con cloro, la preoxidación con ozono, la precipitación química con sulfato de aluminio y la adsorción con carbón activo fueron los tratamientos aplicados. Mediante los resultados obtenidos se afirma que la preoxidación con ozono es un tratamiento eficiente para la degradación de la mayoría de los pesticidas presentes en el agua analizada.

Lafi y Al-Qodah (2006) estudiaron la eliminación de plaguicidas (deltametrina, lambda cihalotrin y triadimenol) mediante la combinación de procesos de oxidación avanzada (O₃ y O₃/luz UV) y tratamientos biológicos. La oxidación con ozono fue capaz de reducir en un 80% la concentración de los plaguicidas presentes en el agua. Ahora bien, al utilizar el proceso O₃/luz UV se mejora notablemente la eliminación de los plaguicidas hasta el punto de alcanzar la completa degradación de la deltametrina, mientras que el lambda cihalotrin y el triadimenol alcanzaron porcentajes de degradación del 96 y 92%, respectivamente. Por otra parte, más del 20% de la reducción de la demanda química de oxígeno fue conseguida mediante el proceso O₃/luz UV, a pH 7.

La combinación de ozono con luz UV aumenta la velocidad de degradación de los compuestos debido a la mayor generación de radicales hidroxilo por la fotólisis del ozono (Benítez et al., 2002; Garoma et al., 2008). En base a esto, Murillo (2010) realizó una serie de experimentos sobre una muestra de agua sintética contaminada con el pesticida clorpirifos empleando el tratamiento combinado ozono/luz UV en un único reactor. El total de ozono consumido por litro de muestra corresponde a 292,1 mg. La disminución en la concentración de clorpirifos es mucho más rápida que con ozono sólo o O_3/H_2O_2 , ya que la degradación total se logra a los 5 minutos de tratamiento. Otros autores han encontrado que la degradación de plaguicidas y otros contaminantes es más rápida con este sistema combinado que con ozono (Benítez et al., 2002; Soo et al., 2006; Rao y Chu., 2009).

En un trabajo anterior, realizado por nuestro grupo de investigación, García (2010) investigó la ozonización como tratamiento de regeneración de aguas residuales aplicado a la eliminación de sustancias peligrosas. Los tratamientos aplicados fueron: ozono, ozono/ H_2O_2 , ozono/ H_2O_2 /UV. Luego de aplicar los diferentes tratamientos de ozonización concluyó que, para la degradación del cloroformo, el mayor porcentaje de degradación (33,5%) se obtiene al aplicar el tratamiento ozono/ H_2O_2 /UV. Con respecto a los plaguicidas, la eficacia del tratamiento mejora considerablemente al exponer la muestra con radiación ultravioleta hasta obtener porcentajes de degradación de 60-70%. Para los nonilfenoles se obtuvieron porcentajes de degradación de 45-47% para las tres combinaciones utilizadas (Sarasa et al., 2011).

3. METODOLOGÍA

3.1 Preparación de la muestra sintética de agua residual

Para llevar a cabo el objetivo propuesto es necesario poner en marcha una planta piloto de fangos activados con recirculación a escala de laboratorio. La instalación de dicha planta piloto es de suma importancia puesto que producirá agua sintética con características similares a un agua residual de salida de una EDAR real.

La planta piloto, cuya fotografía se muestra en la figura 3.1, consta de un reactor biológico y un decantador. En el reactor biológico se mantiene una suspensión de cultivos microbianos capaz de asimilar y transformar la materia orgánica presente en el agua a depurar. Dichos cultivos microbianos se encuentran en los lodos extraídos de una depuradora real, a la cual se tuvo acceso en la etapa previa a la puesta en marcha de la planta. Para mantener a los microorganismos vivos y asegurar así un tratamiento biológico efectivo, se requiere de un sistema de aireación que aporte el oxígeno necesario para las bacterias y un sistema de agitado el cual mantenga homogénea la suspensión de cultivos en el reactor. Las bacterias que residen en el líquido mezcla utilizan la materia orgánica presente en el agua residual como fuente de carbono para la síntesis celular. Las reacciones de oxidación y de síntesis celular aeróbicas se pueden expresar de forma genérica (García, 2010):

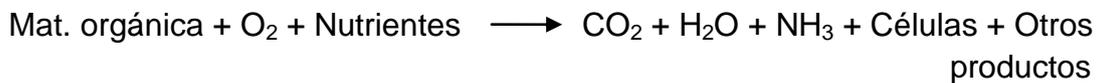


Figura 3.1. Planta piloto de lodos activos

La función del decantador es la de separar el agua ya depurada de los fangos. De esta forma, por la parte superior del decantador se extrae agua depurada y clarificada mientras que, en el fondo del mismo, se localizan los fangos biológicos que son recirculados al reactor con el fin de mantener una concentración de microorganismos adecuada. El agua procedente de la parte superior del decantador es la que se utiliza para analizar, fortificar y, posteriormente, estudiar la degradación y/o eliminación de sustancias peligrosas.

El agua que se introduce en el reactor biológico debe contener el alimento y los nutrientes necesarios para que los microorganismos que se encuentren en el mismo puedan sobrevivir y asimilar la materia orgánica. Para ello, se prepara una disolución formada por agua destilada junto con los reactivos que recomienda la Directiva 82/243/CEE (D.O.C.E., 1982). En la tabla 3.1 se muestran los reactivos y cantidades necesarios para un volumen de 25 litros de agua simulada que se alimenta. El agua es alimentada a través de una bomba peristáltica, cuyo caudal es de 1 L/h.

Tabla 3.1. Reactivos necesarios para la alimentación de 25 litros de agua al reactor biológico de la planta piloto

Reactivo	Cantidad (g)
Peptona de carne	4
Extracto de carne	2,75
Urea	0,75
NaCl	0,175
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,100
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,050
K ₂ HPO ₄	0,7
Glucosa	5

3.2 Fortificación de la muestra sintética

La aplicación del tratamiento ozono/luz ultravioleta se realiza sobre el agua de salida de la planta piloto mencionada anteriormente y sobre ella se realizan los ensayos preliminares de ozonización. Sin embargo, para lograr los objetivos establecidos es necesario dopar al agua de salida con sustancias peligrosas.

La selección de las sustancias peligrosas se realizó tomando en cuenta datos bibliográficos (Farré et al., 2002; Katsoyiannis y Samara, 2004; Nelson et al., 2007; Tan et al., 2007; Muñoz et al., 2008; González et al., 2008), legislación vigente con respecto a sustancias peligrosas y/o prioritarias y el estudio de 5 depuradores de la Cuenca del Ebro (García, 2010).

En la tabla 3.2 se muestran las sustancias seleccionadas para la realización de la presente investigación.

Tabla 3.2. Sustancias peligrosas seleccionadas

Volátiles	Plaguicidas	Nonilfenoles
Cloroformo	Isoproturón	4-tert-octilfenol
	3,4-dicloroanilina	
	Prometón	
	Simazina	
	Terbutilazina	
	Terbutrina	
	Metoacoloro	
	Clorpirifos	
	Clorfenvinfos	

La fortificación del agua sintética se lleva a cabo de manera que la concentración sea de 500 ng/L para cada uno de los plaguicidas, 500 ng/L de 4-tert-octilfenol y 50 µg/L de cloroformo. Dichas concentraciones aseguran la presencia en el agua de dichas sustancias. Igualmente, se tiene en cuenta el límite de cuantificación y las diferentes concentraciones encontradas en la bibliografía. La adición de las sustancias peligrosas al agua sintética se realiza a partir de tres soluciones madres distintas concentradas. En el caso de los plaguicidas y el 4-tert-octilfenol, el medio en el cual se encuentran disueltas es el metanol. Para el cloroformo, el disolvente usado es el agua.

Debido a la elevada volatilidad del cloroformo, su concentración en el agua es aún mayor que para el resto de las sustancias peligrosas con el fin de asegurar su presencia antes del tratamiento.

3.3 Caracterización de la muestra de agua residual

Como paso previo a la aplicación del tratamiento, el agua de salida de la planta piloto se caracteriza para así conocer los parámetros iniciales. Los parámetros analizados fueron: pH, temperatura, conductividad, turbidez, sólidos en suspensión (SS), oxígeno disuelto, demanda química de oxígeno (DQO), alcalinidad y carbono orgánico disuelto (COD). La metodología analítica utilizada para la medición de dichos parámetros se describe brevemente en la tabla 3.3.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas de trabajo, el tratamiento O₃/UV se aplica sobre muestras sintéticas fortificadas con las sustancias

peligrosas anteriormente mencionadas para determinar la eficacia de eliminación.

Tabla 3.3. Metodología aplicada en la medición de los parámetros físico-químicos

Parámetro	Instrumento	Marca/Modelo	Método
pH	pH-metro	CRISON, GLP 21	SM 4500-HB
Conductividad	Conductímetro	CRISON, Basic 30	Norma UNE-EN 27888
Turbidez	Turbidímetro	Hanna, LP 2000	Norma ISO 7027
Carbono orgánico disuelto	Analizador de COT	Shimadzu, TOC-V _{CSH}	SM 5310B
Demanda química de oxígeno	Fotómetro multi-parámetro	Hanna, HI 83099	410.4 EPA
Oxígeno disuelto	Fotómetro multi-parámetro	Hanna, HI 83099	4500-O C
Sólidos en suspensión	Fotómetro multi-parámetro	Hach Lange, DR 2800	SM 2540D
Alcalinidad	Fotómetro multi-parámetro	Hanna, HI 83099	SM 2320B

SM: Standard Methods

Ahora bien, para determinar la concentración de las sustancias peligrosas en la muestra de agua fortificada son necesarios diversos métodos, los cuales serán aplicados de acuerdo a la sustancia a determinar.

Así pues, para determinar la concentración de cloroformo durante los tratamientos aplicados se recoge un volumen de muestra de 30 mL en un vial cerrado con septum. Se utiliza el método EPA 524.2 basado en el sistema “head space” acoplado a un cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas (HS/GC/MS). La detección de los compuestos se realiza con un espectrómetro de masas con analizador de cuadropolo.

El 4-tert-octilfenol contenido en la muestra de agua se determina siguiendo un procedimiento de análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas (GC/MS), previa extracción líquido-líquido, utilizando hexano como disolvente, según lo establecido en el método 6440B del Standard Methods (APHA; AWWA; WEF, 2005).

La determinación de los plaguicidas presentes en el agua sintética fortificada, antes y después de los tratamientos, se lleva a cabo mediante el método 525.2 de la EPA. Este método consiste en una extracción sólido-líquido como paso previo al análisis de las muestras mediante GC/MS. La extracción

sólido-líquido se basa en la retención de los compuestos orgánicos en una fase sólida al pasar una muestra acuosa a través de la misma y su posterior elución con un disolvente orgánico, en este caso acetato de etilo.

3.4 Descripción de las instalaciones

3.4.1 Ensayos preliminares: Tratamiento con ozono

En primer lugar, se hicieron algunos ensayos preliminares aplicando la dosis óptima de ozono encontrada en trabajos anteriores, con el objetivo de verificar la eficacia obtenida. La razón de dichos ensayos se debe a que la muestra sintética preparada en el laboratorio tiene una gran variabilidad en cuanto a parámetros globales se refiere. Para llevar a cabo dicho proceso es necesaria la instalación del sistema representado en la figura 3.2. La instalación consta de una botella de oxígeno comprimido (1), una columna de sílica gel (2) ubicada entre la botella de gas y el ozonizador (3), un reactor esférico cerrado de vidrio (4), llamado también reactor de ozonización, y tres borboteadores (5) en serie al reactor que contienen una disolución de KI al 2%.

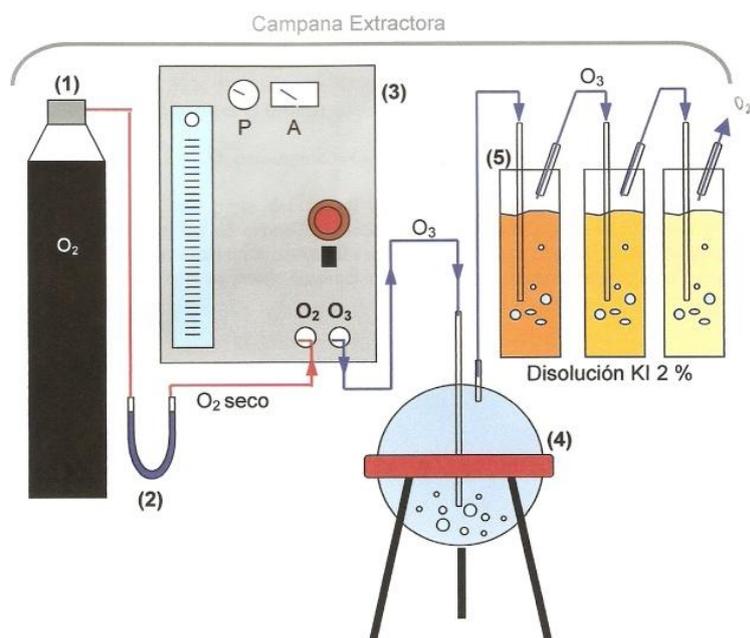


Figura 3.2. Instalación necesaria para el proceso de ozonización

El ozonizador empleado (Modelo Ozon-generator Fischer 500) contiene dos electrodos concéntricos entre los que se establece un alto voltaje mientras fluye el oxígeno puro y seco. En la descarga que se produce se genera oxígeno atómico que a su vez se combina con el oxígeno molecular generando ozono. La columna de sílica gel elimina la humedad que pueda estar contenida en el gas. La eliminación de la humedad en dicho gas es fundamental para el buen

funcionamiento del equipo puesto que la presencia de vapor de agua provoca una disminución de la producción de ozono.

En el reactor de ozonización se introduce 1 litro de muestra de agua mientras que por la parte superior, y con la ayuda de un difusor poroso, se transfiere el ozono (O_3 introducido). El ozono introducido se calcula mediante la curva de calibrado del ozonizador (ver apartado 3.4.2). No todo el ozono introducido reacciona en el agua residual, por lo que parte del mismo queda como gas en la parte superior del reactor de ozonización (O_3 no consumido). Dicho ozono es transferido a los tres borboteadores. El ozono reacciona con el yoduro potásico reduciéndose a oxígeno y liberándose a la atmósfera. El O_3 consumido se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{mg } O_3 \text{ consumido} = \text{mg } O_3 \text{ introducido} - (\text{mg } O_3 \text{ no consumido} - \text{mg } O_3 \text{ residual disuelto})$$

Para el cálculo del ozono residual se utiliza el test de ozono Merckquant[®]. Para ello, se toman 10 mL de la muestra de agua y se añaden 2 gotas del reactivo O_3 -1 y una microcuchara del reactivo O_3 -2. Se agita hasta que se disuelve por completo el reactivo y se deja reposar durante 3 minutos. La solución resultante se analiza en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 550 nm. Una vez conocida la absorbancia es posible conocer la cantidad de ozono residual mediante la siguiente relación:

$$\text{mg } O_3 \text{ residual disuelto} = \text{Absorbancia} \cdot \frac{0,005 \text{ mg } O_3}{0,010 \text{ A}}$$

3.4.2 Calibrado del ozonizador

Para conocer la cantidad de ozono que se produce es necesario realizar el calibrado del equipo. La instalación necesaria para llevar a cabo el proceso de calibrado del ozonizador se muestra en la figura 3.3. Para realizar dicho procedimiento es necesario conectar directamente el flujo de ozono a tres borboteadores que contienen, cada uno, 250 mL de una solución de KI al 2%.

Se realizan distintos ensayos en los cuales se varía el tiempo de contacto del gas con la solución de KI y se mide posteriormente la cantidad de ozono producida (mg). Durante la calibración, el caudal inicial de oxígeno se mantiene en 50 L/h, se ajusta la potencia desde 1 W hasta 1,5 W y la presión de oxígeno es de 0,4 bares.

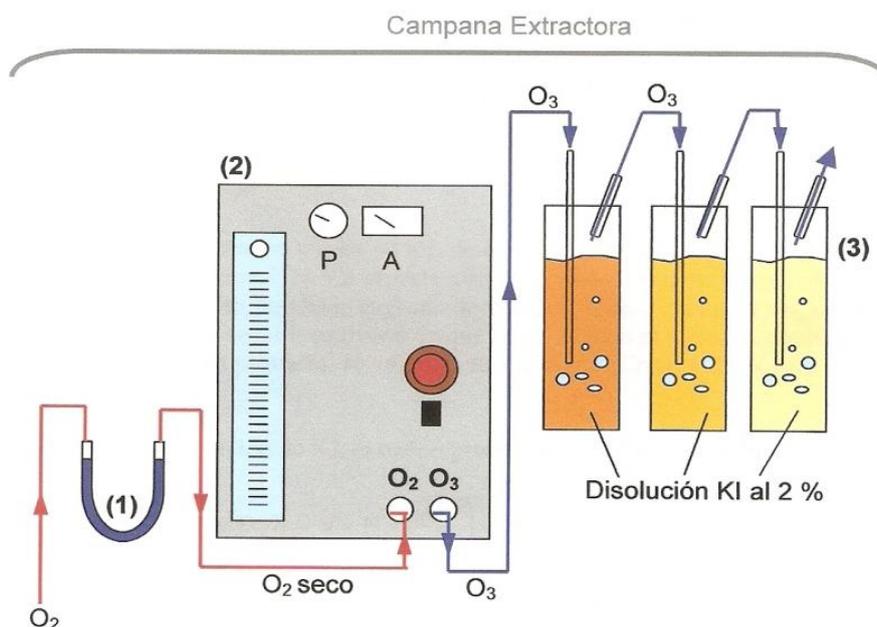


Figura 3.3. Instalación necesaria para el calibrado del ozonizador

La cantidad de ozono producida se calcula mediante el método iodométrico (Kolthoff y Belcher, 1957). Dicho método consiste en tomar alícuotas de 10 mL de cada borboteador y añadir 0,5 mL de H_2SO_4 al 96% ya que se requiere medio ácido para la valoración. Posteriormente, se realiza la valoración utilizando una solución de tiosulfato de sodio 0,024N hasta que el color de la solución pase de un pardo rojizo a un amarillo pálido, producto de la formación de I_2 . En este punto, se agregan unas gotas del indicador de almidón por lo cual la solución se torna morada. El punto de equivalencia se obtiene al continuar valorando y conseguir que la solución se torne incolora.

Con los datos obtenidos, se calcula la cantidad de ozono en función del tiempo mediante la siguiente expresión:

$$\text{mg O}_3 = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono.

La curva de calibrado aplicada durante el tratamiento es la representada en la figura 3.4.

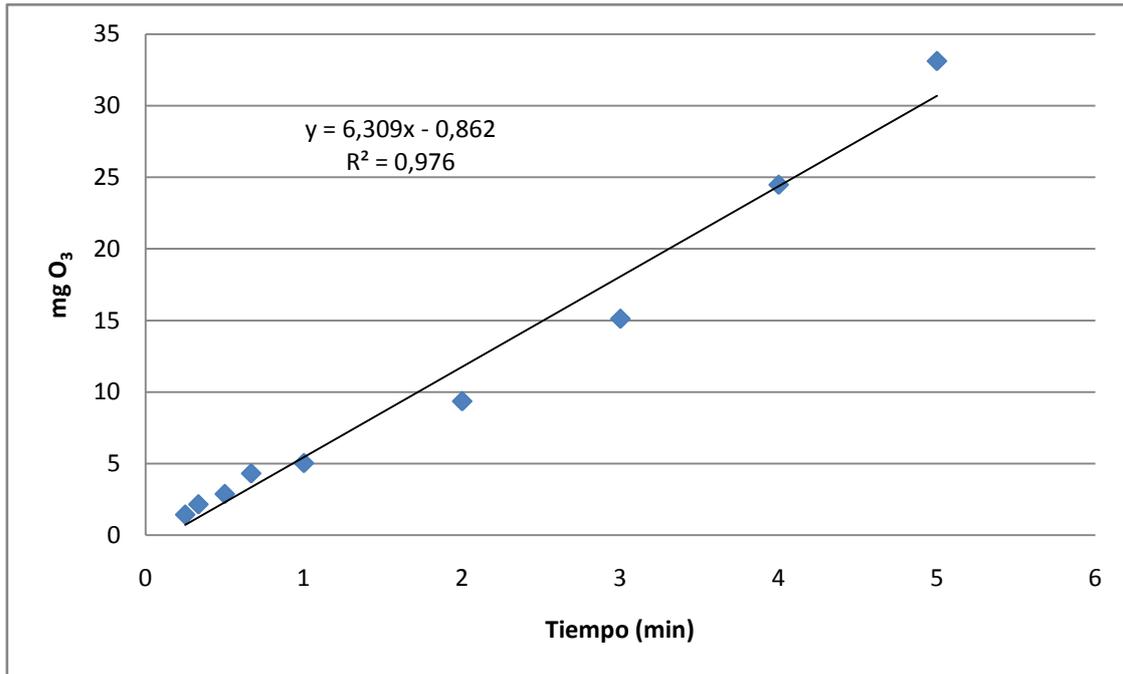


Figura 3.4. Curva de calibrado del ozonizador

Es así como a través de la ecuación de la recta se pueden relacionar los mg de ozono producido en función del tiempo de funcionamiento. La función es la siguiente:

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,309 \cdot t \text{ (min)} - 0,862$$

3.4.3 Tratamiento combinado O₃/UV

La aplicación de la luz ultravioleta en el tratamiento combinado O₃/UV se lleva a cabo mediante dos fuentes de radiación: la primera consiste en una lámpara UV de baja presión de 17 W de potencia; la segunda fuente de radiación consiste en un reactor ultravioleta o fotorreactor, de 36 W de potencia. En ambos casos, se ha sustituido el reactor esférico representado en la figura 3.2 por los reactores que se describen a continuación.

Tratamiento combinado ozono/luz UV en un único reactor

El tratamiento ozono/luz UV se lleva a cabo en un reactor cilíndrico de tres bocas y 500 mL de capacidad en cuyo interior se coloca la lámpara UV. En dicho tratamiento no hay circulación del agua, no se utiliza ningún tipo de

bomba peristáltica y sólo es posible llevar a cabo el tratamiento con 500 mL de agua residual.

La radiación ultravioleta es suministrada mediante una lámpara de mercurio de baja presión de 17 W de potencia de la marca Helios Italquartz cuya intensidad de radiación es de 66 mW/cm^2 . Dicha lámpara posee una cubierta protectora de cuarzo para evitar que se ensucie. La lámpara UV junto con la cubierta protectora son introducidas por la parte superior del reactor cilíndrico mientras que, por una de las bocas restantes, se introduce el difusor poroso conectado al ozonizador. La duración del tratamiento será la necesaria para introducir la dosis de ozono óptima, calculada en el apartado 4.2. En la figura 3.5 se puede observar el equipo necesario para la aplicación del tratamiento.

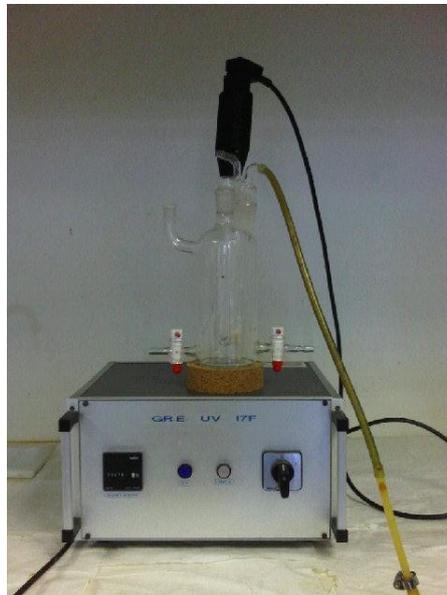


Figura 3.5. Reactor utilizado para el tratamiento combinado ozono/luz UV en un único reactor

Tratamiento combinado ozono/luz UV en dos reactores

Esta instalación consta de un reactor esférico de 2 litros de capacidad y un fotorreactor UV. El empleo de un fotorreactor para el tratamiento combinado ozono/UV permite irradiar, de manera más uniforme, una mayor cantidad de agua. El reactor ultravioleta consta de un cilindro de vidrio donde se introduce la muestra y en cuyo interior se encuentra la lámpara ultravioleta de mercurio de baja presión y de 36 W de potencia. Existe igualmente una cubierta metálica alrededor del cilindro de vidrio la cual impide una posible fuga de radiación UV que pueda afectar al usuario del equipo. Las dimensiones del fotorreactor empleado son de 0,10 m de diámetro x 0,94 m de longitud, con una capacidad de 500 mL. Para que este tipo de proceso se lleve a cabo en continuo es

necesario utilizar una bomba peristáltica, la cual se encargará de suministrar de manera constante la cantidad de agua deseada.

El agua se introduce en el reactor esférico y es aquí donde, mediante un difusor poroso, se pone en contacto el ozono con el agua a tratar. Posteriormente, el agua ya ozonizada sale del reactor esférico por acción de la bomba peristáltica a razón de 200 mL/min. Luego de permanecer en el fotorreactor el tiempo necesario para lograr el efecto sinérgico deseado, el agua es recogida y posteriormente analizada. En la figura 3.6 se observa el conjunto de elementos necesarios para llevar a cabo este tratamiento.



Figura 3.6. Fotorreactor utilizado para el tratamiento combinado ozono/luz UV

4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

4.1 Caracterización de la muestra sintética

Como paso previo a la aplicación del tratamiento ozono/luz UV, el agua de salida de la planta piloto se caracteriza para así conocer los parámetros iniciales. Se analizaron 21 muestras distintas con el objeto de contar con la mayor cantidad de datos posibles. En la tabla 4.1 se muestran los valores de los parámetros analizados según la metodología expuesta en el apartado 3.3.

Tabla 4.1. Características del agua sintética de la planta piloto

	Valor mínimo	Valor máximo	Promedio
pH	6,04	7,81	7
Temperatura (°C)	13,2	24,9	20,3
Conductividad (µS/cm)	184,8	335	276,8
Turbidez (NTU)	8,6	87	43,6
Sólidos en suspensión (mg/L)	4	27	12
Oxígeno disuelto (mg O₂/L)	7,1	9,7	8,0
Demanda química de oxígeno (mg/L)	37	109	60
Carbono orgánico disuelto (mg C/L)	6,5	13,47	10,4
Alcalinidad (mg CaCO₃/L)	30	175	102,5

Como se observa en la tabla 4.1, existen fluctuaciones significativas en los resultados de la caracterización. Dichas diferencias se deben muy probablemente a la inestabilidad de la planta piloto producida por variaciones de temperatura, períodos de tiempo prolongado sin recibir nutrientes, aireación insuficiente, etc.

Las características del agua sintética se asemejan a la mayoría de los parámetros físico-químicos de los diferentes efluentes consultados bibliográficamente (García, 2010; Sarasa et al. 2011).

4.2 Ensayos preliminares

La dosis óptima de ozono se encontró en trabajos anteriores similares considerando tanto los parámetros físico-químicos contemplados en el RD 1620/2007 como los parámetros biológicos, donde se tuvo en cuenta la concentración residual de ozono necesaria con el fin de asegurar la desinfección. Dicha dosis óptima, para el tratamiento del efluente de salida de a EDAR, es de 12 mg/L (García, 2010; Sarasa et al., 2011).

La determinación de las condiciones para poder aplicar esta dosis óptima de ozono en este estudio se llevó a cabo mediante la realización de 11 ensayos con 1 litro de muestra sintética sin fortificar (ver Anexo I). En dichos ensayos, la variación en el tiempo de aplicación del ozono (desde 35 segundos hasta 10 minutos) y la potencia del ozonizador (desde 1 W hasta 1,5 W) fueron los factores que permitieron conseguir los resultados esperados. Es así como se determinó que la dosis óptima de ozono se obtiene a los 3 minutos de contacto por litro de muestra. Esto se puede comprobar al realizar la siguiente operación (apartado 3.4.1 y 3.4.2):

$$\begin{aligned} \text{mg O}_3 \text{ consumido} &= \text{mg O}_3 \text{ introducido} - (\text{mg O}_3 \text{ no consumido} - \text{mg O}_3 \text{ residual disuelto}) \\ \text{mg O}_3 \text{ consumido} &= [18,06 - (5,04 + 0,012)] \text{ mg} \\ \text{mg O}_3 \text{ consumido} &= 13,01 \text{ mg} \end{aligned}$$

A pesar de no ser la dosis exacta, se asume como correcta y se aplica tanto para el tratamiento de ozonización como para la combinación del ozono con la luz ultravioleta. De esta forma, es posible estudiar la degradación de las sustancias peligrosas.

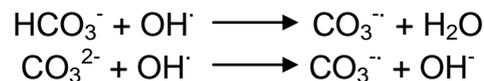
En la tabla 4.2 pueden observarse los parámetros físico-químicos que fueron analizados para determinar la eficacia de la aplicación de la dosis óptima de ozono sobre la muestra sintética sin fortificar, en este caso durante 3 minutos. La aplicación del tratamiento se realizó sin modificación del pH. Por otra parte, y mediante un ensayo previo, se determinó que el filtrado (tamaño de poro 0,45 micras) no afecta de ninguna manera la evolución de los parámetros físico-químicos, razón por la cual se realizó la totalidad de los ensayos sin filtrar.

Tabla 4.2. Parámetros físico-químicos antes y después del tratamiento con ozono (dosis=13mg/L; tiempo=3min)

	Sin tratamiento	Tratamiento con ozono	% disminución
pH	7,14	6,93	2,9
Temperatura (°C)	23,45	24,48	+4,4
Conductividad (µS/cm)	257,95	235,75	8,6
Turbidez (NTU)	15,08	9,98	33,8
Sólidos en suspensión (mg/L)	4,88	3,25	33,4
Demanda química de oxígeno (mg/L)	46,50	47,75	+2,7
Carbono orgánico disuelto (mg C/L)	10,45	10,88	+4,1

A través de la tabla 4.2 es posible observar que hay una pequeña disminución en los valores de conductividad y pH. El porcentaje de disminución tanto de la turbidez como de los sólidos en suspensión ronda el 33%. Sin embargo, la eliminación de la materia orgánica es nula. Dicha afirmación se puede comprobar al observar la poca variación en la demanda química de oxígeno y del carbono orgánico disuelto. En la investigación realizada por García (2010), la demanda química de oxígeno sufrió una degradación del 17,5% durante el tratamiento de ozonización con agua sintética sin filtrar, mientras que la cantidad de carbono orgánico total disminuyó en un 44,4%. Probablemente, la diferencia de resultados entre ambas investigaciones se deba a la naturaleza de la materia orgánica, al tipo de microorganismos contenidos en los lodos de depuradoras utilizados o al tiempo de contacto que, en el caso de García (2010), fue de 10 minutos.

Algunos autores han destacado que la efectividad de los tratamientos de oxidación avanzada depende de diversos factores entre los que se encuentra la composición del agua tratada, la dosis de ozono junto con el tiempo de aplicación y el pH. Precisamente el pH es considerado un factor fundamental ya que, dependiendo de la alcalinidad del agua a tratar, el tratamiento será efectivo. La alcalinidad de la mayoría de las aguas naturales está compuesta casi íntegramente de iones bicarbonato y carbonato, cuya presencia en el agua produce una reducción significativa en la efectividad del tratamiento al actuar como agentes neutralizantes del radical hidroxilo. Dicho comportamiento puede expresarse mediante las siguientes reacciones (Andreozzi et al., 1999):



La alcalinidad del agua sintética proveniente de la planta piloto es de 102,5 mg CaCO₃/L siendo, por consiguiente, relativamente elevada (ver tabla 4.1).

Ahora bien, el tiempo de ozonización también es considerado como factor clave en la efectividad de los tratamientos de oxidación avanzada. Según Lamsal et al. (2011), para la eliminación de materia orgánica, el ozono debe suministrarse durante 30 minutos, al menos en aguas con poca alcalinidad y poca turbidez.

Durante los ensayos preliminares se han tenido en cuenta fundamentalmente aquellos parámetros legislados en el RD 1620/2007 (turbidez y sólidos en suspensión). Los límites estipulados para dichos parámetros se establecen en función a la calidad requerida para la reutilización de las aguas según el uso. Dichos límites aparecen detallados en el anexo II.

Al comparar los valores obtenidos durante los ensayos preliminares con aquellos plasmados en el RD 1620/2007, se puede afirmar que la cantidad de sólidos en suspensión presentes en el agua, antes y después del tratamiento de ozonización, cumple con los límites establecidos por el Real Decreto. Ahora bien, el agua sintética posee una turbidez que le permite ser utilizada exclusivamente en procesos industriales no alimentarios como agua de proceso y de limpieza. Sin embargo, luego de la aplicación del ozono, los valores de turbidez disminuyen de manera tal que permitirían utilizar el agua en prácticamente todos los ámbitos legislados, exceptuando el uso de agua en zonas residenciales, en torres de refrigeración y condensadores y en la recarga de acuíferos por inyección directa.

4.3 Aplicación del tratamiento ozono/luz UV. Evolución de parámetros físicos-químicos

4.3.1 Tratamiento combinado O₃/UV en un único reactor

En primer lugar, se aplicó el tratamiento sobre la muestra de agua sin fortificar. Para el tratamiento ozono/UV se aplicó la misma dosis óptima que la utilizada en el apartado 4.2, a pesar de ser un tratamiento combinado con luz UV, con el objetivo de poder comparar la eficacia del tratamiento en estas condiciones. Sin embargo, el tiempo de contacto fue de un minuto y medio. Dicha disminución en el tiempo de contacto se debe a que el reactor cilíndrico en el cual se introduce la lámpara UV tiene una capacidad de 500 mL. Así pues, ya que se reduce a la mitad la cantidad de muestra, lo mismo debe ocurrir con el tiempo de contacto para obtener las mismas condiciones. Dichos resultados se encuentran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros físico-químicos antes y después del tratamiento ozono/UV en un único reactor sobre el agua sintética sin fortificar

	Sin tratamiento	Tratamiento ozono/UV	% disminución
pH	7,24	7,62	+5,3
Temperatura (°C)	21,4	22,5	+5,1
Conductividad (µS/cm)	261,96	262,60	+0,2
Turbidez (NTU)	18,93	14,97	20,9
Sólidos en suspensión (mg/L)	5,5	4,8	12,7
Demanda química de oxígeno (mg/L)	51,2	46,6	9,0
Carbono orgánico disuelto (mg C/L)	11,46	12,97	+13,2

De acuerdo con los valores de la tabla 4.3, no se aprecia ninguna reducción significativa de los parámetros analizados a excepción de la turbidez, de los sólidos en suspensión y de la demanda química de oxígeno. La poca degradación de dichos parámetros se debe, probablemente, a las causas ya detalladas en el apartado 4.2, aunque en este caso se observa una pequeña disminución de la materia orgánica como DQO.

En la tabla 4.4 se presentan los resultados de la variación de los parámetros globales después de aplicar el tratamiento sobre la muestra fortificada con sustancias peligrosas. Hay que destacar que la adición de las sustancias peligrosas produce un aumento de la DQO y el COD de la muestra inicial ya que se utilizó una disolución de metanol para fortificar la muestra con sustancias peligrosas (ver apartado 3.2). Es interesante observar que el tratamiento produce una mejora en la degradación, aunque mínima en algunos casos, de la mayoría de los parámetros físico-químicos.

Tabla 4.4. Parámetros físico-químicos antes y después del tratamiento ozono/UV en un único reactor sobre el agua sintética fortificada

	Sin tratamiento	Tratamiento ozono/UV	% disminución
pH	7,69	7,54	2,0
Temperatura (°C)	17,7	22,0	+24,3
Conductividad (µS/cm)	296	291	1,7
Turbidez (NTU)	80	49,46	38,2
Sólidos en suspensión (mg/L)	8	7	12,5
Demanda química de oxígeno (mg/L)	141	133	5,7
Carbono orgánico disuelto (mg C/L)	33,4	14,3	57,2

4.3.2 Tratamiento combinado O₃/UV en dos reactores

Para el tratamiento ozono/UV se aplicó la misma dosis óptima que la utilizada en el apartado 4.2 durante un minuto y medio. La variación de los parámetros físico-químicos en el agua sin fortificar se observa en la tabla 4.5.

Los datos de la tabla 4.5 reflejan la poca (o inexistente) reducción de los parámetros físico-químicos. Igualmente, se puede afirmar que la cantidad de materia orgánica se mantiene prácticamente constante por lo cual el tratamiento es ineficaz para dichos parámetros.

Tabla 4.5. Parámetros físico-químicos antes y después del tratamiento ozono/UV en dos reactores sobre el agua sintética sin fortificar

	Sin tratamiento	Tratamiento continuo ozono/UV	% disminución
pH	6,98	7,79	+11,6
Temperatura (°C)	15,3	23,4	+52,9
Conductividad (µS/cm)	278	250	10,1
Turbidez (NTU)	17,43	18,58	+6,6
Sólidos en suspensión (mg/L)	5	6	+20
Demanda química de oxígeno (mg/L)	44	43	2,3
Carbono orgánico disuelto (mg C/L)	12,99	11,82	9,0

En la tabla 4.6 se presentan los resultados de la evolución de parámetros de la muestra fortificada. En este caso, es posible observar una mayor disminución en la demanda química de oxígeno y en la cantidad de carbono orgánico disuelto que en el tratamiento realizado en un único reactor.

Tabla 4.6. Parámetros físico-químicos antes y después del tratamiento ozono/UV en dos reactores sobre el agua sintética fortificada

	Sin tratamiento	Tratamiento continuo ozono/UV	% disminución
pH	7,69	7,19	6,5
Temperatura (°C)	17,7	24,6	+38,98
Conductividad (µS/cm)	296	278	6,1
Turbidez (NTU)	80	95	+18,75
Sólidos en suspensión (mg/L)	8	17	+112,5
Demanda química de oxígeno (mg/L)	141	104	26,2
Carbono orgánico disuelto (mg C/L)	33,4	11,7	65,0

Al observar los resultados de la tabla 4.3 a la 4.6 es posible afirmar que la materia orgánica presente en las muestras fortificadas (gran parte corresponde a metanol) se degrada en mayor medida que en las muestras sin fortificar.

4.4 Aplicación del tratamiento ozono/luz UV. Evolución de las sustancias peligrosas

En la figura 4.1 es posible observar el porcentaje de degradación del cloroformo y 4-tert-octilfenol luego de la aplicación de los distintos tratamientos O_3/UV en ambos reactores. Ninguno de los dos tratamientos logró una eliminación total de dichos contaminantes, sin embargo se aprecia una mejora significativa al aplicar luz UV sobre el agua ozonizada. Se puede apreciar cómo el porcentaje de degradación del 4-tert-octilfenol se mantiene prácticamente constante luego de la aplicación de ambos tratamientos. En base a esto se puede decir que ambos procesos son igual de eficaces para la eliminación de estos contaminantes. Los resultados obtenidos en la presente investigación se asemejan a los presentados por García (2010) y Sarasa et al. (2011).

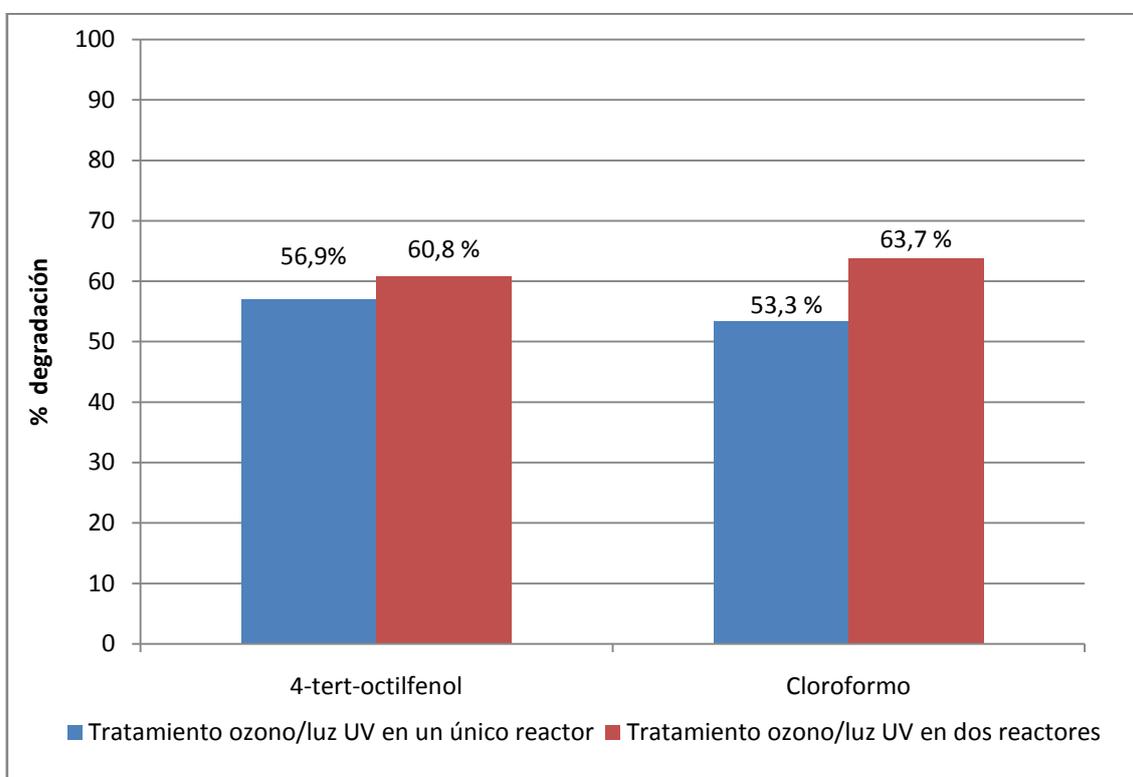


Figura 4.1. Degradación de 4-tert-octilfenol y cloroformo luego de la aplicación de los tratamientos O_3/UV

En la figura 4.2 se puede observar como el isoproturón, 3,4-dicloroanilina, simazina, prometón, terbutilazina, terbutrina y clorpirifos se degradan luego de los tratamientos combinados ozono/UV. El porcentaje de degradación de dichos plaguicidas al emplear el tratamiento en un único reactor se encuentra entre un 6 y un 47% mientras que al emplear el tratamiento en dos reactores el porcentaje de degradación se encuentra comprendido entre un 13 y un 56%. El clorfenvinfos y el metolacloro no fueron detectados por el método analítico.

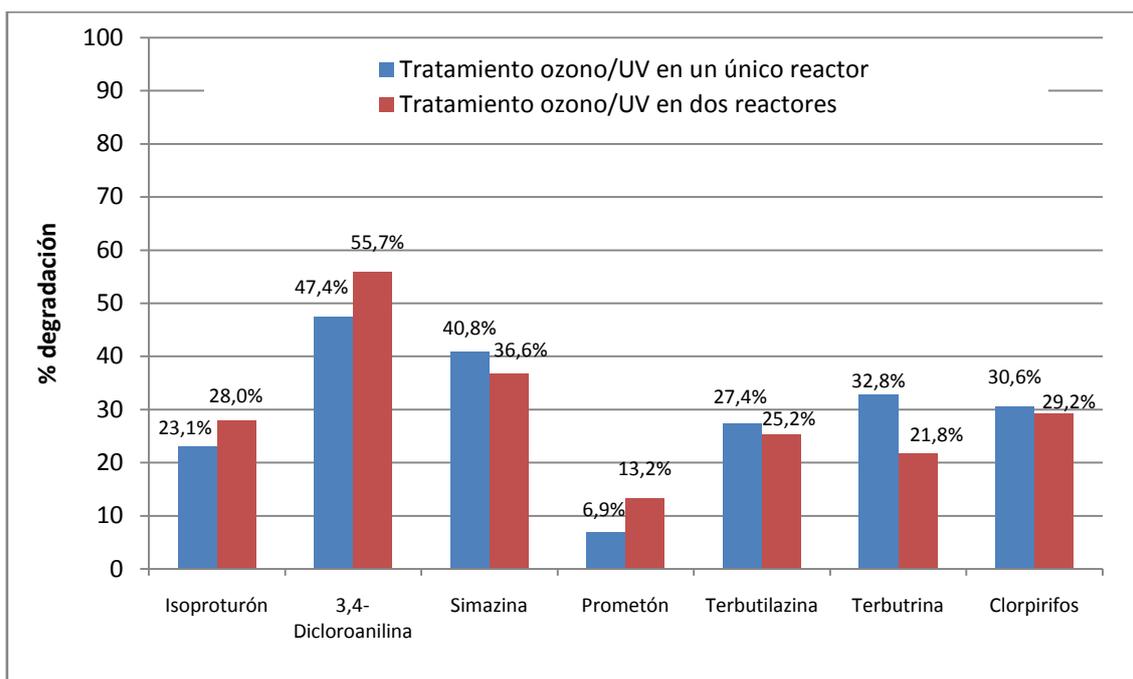


Figura 4.2. Degradación de algunos plaguicidas luego de la aplicación tratamientos de oxidación avanzada basados en ozono

A partir de la figura 4.2 es posible observar que los plaguicidas analizados son degradados, en diferente medida, por los dos tratamientos ozono/UV empleados. Los compuestos con mayor porcentaje de degradación para ambos tratamientos son la 3,4-dicloroanilina y la simazina. Ahora bien, es interesante observar que, a excepción de la 3,4-dicloroanilina y la terbutrina, no existe diferencia significativa en los resultados obtenidos mediante ambos tratamientos. El pesticida que peor se elimina es el prometón, para el cual se observa una eliminación entre 6.9 y 13.2%.

Se observa que el isoproturón y la 3,4-dicloroanilina se degradan mejor con el tratamiento en dos reactores, donde primero se añade ozono y luego se aplica la radiación UV. La razón de esta mejora probablemente se deba a la estructura química de dichos plaguicidas. Ambas moléculas están compuestas por un anillo aromático con sustituyentes activantes que podrían favorecer la acción más selectiva del ozono molecular y, a continuación, la oxidación por radicales hidroxilo en el fotorreactor. Ahora bien, en el caso de la simazina, terbutilazina y terbutrina, la molécula está formada por un heterociclo sustituido, el cual puede favorecer la acción radicalaria del OH^\cdot en lugar del ozono molecular. Esta tendencia no se observa para el prometón, aunque pertenece a la misma familia. Las propiedades de todos los plaguicidas analizados pueden apreciarse en el anexo III.

Chin y Bérubé (2005) utilizaron un fotorreactor para determinar la eficacia del proceso combinado ozono/luz UV en la eliminación del cloroformo en aguas superficiales. Según los resultados obtenidos, el porcentaje de degradación del cloroformo fue de un 80%. Es necesario tomar en cuenta que dicho porcentaje de eliminación se obtuvo luego de 60 minutos de tratamiento con un consumo de ozono de 12,4 mg/L. También es importante comentar que a pesar de ser un fotorreactor más pequeño (0,045 m de diámetro x 0,28 de alto) que el utilizado en la presente investigación, el tratamiento se llevó a cabo recirculando el agua de salida del fotorreactor a razón de 1 L/min.

Los porcentajes de degradación de plaguicidas obtenidos en la presente investigación están por debajo de los encontrados bibliográficamente. Por ejemplo, Ormad et al. (2008) consiguieron obtener entre un 50-80% de eliminación mediante un tratamiento ozono/luz UV en un único reactor. La cantidad de ozono consumido fue de 3 mg/L durante 13 segundos. Por otra lado, García (2010) afirma que los tratamientos de ozonización resultan más efectivos al adicionar peróxido de hidrógeno excepto para el caso de los clorpirifos. En dicha investigación, la eficacia del tratamiento aumenta al emplear el tratamiento ozono/H₂O₂/UV obteniendo porcentajes de degradación de entre 60 y 70%.

5. ESTIMACIÓN DE COSTES

Para la estimación de costes es necesario tomar en cuenta tanto la generación de ozono como la radiación ultravioleta. Teniendo en cuenta que el ozonizador es un generador de baja frecuencia, la potencia requerida para producir ozono es de 18-26 kW·h/kg O₃ a partir del aire (USEPA, 1999; Rosenfeld et al., 2006). Por otra parte, el coste del kW·h en el 2011 es de 0,14 €/kW·h (Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, 2011). Así pues:

$$(13,03 \text{ mg O}_3/\text{L}) \cdot 10^{-6} \text{ kg/mg} \cdot (18-26 \text{ kW}\cdot\text{h/kg O}_3) = 2,34 \cdot 10^{-4} - 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ kW}\cdot\text{h/L}$$

$$(2,34 \cdot 10^{-4} - 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ kW}\cdot\text{h/L}) \cdot (0,14 \text{ €/kW}\cdot\text{h}) = 3,28 \cdot 10^{-5} \text{ €/L} - 4,73 \cdot 10^{-5} \text{ €/L}$$

Ahora bien, el coste de la electricidad necesaria para el uso de la lámpara UV se calcula multiplicando la potencia de la misma por el tiempo de aplicación del tratamiento (90 segundos en 0,5 litros de agua). El resultado obtenido se multiplica por el coste de la generación de potencia. Para el tratamiento en un único reactor se tiene que:

$$\frac{90 \text{ seg}}{3600 \text{ seg/h}} \cdot 17 \text{ W} \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} = 4,25 \cdot 10^{-4} \text{ kW} \cdot \text{h}$$

$$(4,25 \cdot 10^{-4} \text{ kW}\cdot\text{h}) \cdot (0,14 \text{ €/kW}\cdot\text{h}) = 5,95 \cdot 10^{-5} \text{ €/0,5L} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ €/L}$$

Para el tratamiento en dos reactores se aplica el mismo procedimiento. Es importante tener en cuenta que la potencia de la lámpara es de 36W. Así pues:

$$\frac{90 \text{ seg}}{3600 \text{ seg/h}} \cdot 36 \text{ W} \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ kW} \cdot \text{h}$$

$$(9 \cdot 10^{-4} \text{ kW}\cdot\text{h}) \cdot (0,14 \text{ €/kW}\cdot\text{h}) = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ €/0,5L} = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ €/L}$$

En la tabla 5.1 se aprecian los costes finales para cada uno de los tratamientos.

Tabla 5.1. Costes generados en los tratamientos de oxidación avanzada empleados

Costes €/L	Tratamiento ozono/UV en un único reactor	Tratamiento ozono/UV en dos reactores
Generación de ozono	3,28·10 ⁻⁵ €/L – 4,73·10 ⁻⁵ €/L	3,28·10 ⁻⁵ €/L – 4,73·10 ⁻⁵ €/L
Radiación UV	1,19·10 ⁻⁴ €/L	2,52·10 ⁻⁴ €/L
Total	1,52·10 ⁻⁴ €/L – 1,66·10 ⁻⁴ €/L	2,85·10 ⁻⁴ €/L – 2,99·10 ⁻⁴ €/L

6. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las principales conclusiones derivadas de este trabajo:

1. Conclusiones relativas a las características de la muestra de agua sintética preparada en el laboratorio.

- Los valores de los parámetros físico-químicos del agua sintética procedente de la planta piloto se encuentran dentro de los encontrados en EDAR reales.
- Las fluctuaciones existentes en los resultados de la caracterización se deben muy probablemente a la inestabilidad de la planta piloto producida por variaciones de temperatura, períodos de tiempo prolongado sin recibir nutrientes, aireación insuficiente, etc.
- El agua sintética posee una turbidez que le permite ser utilizada exclusivamente en procesos industriales no alimentarios como agua de proceso y de limpieza.
- La alcalinidad del agua sintética proveniente de la planta piloto es de 102,5 mg CaCO₃/L, siendo relativamente elevada.

2. Conclusiones relativas a la realización de ensayos preliminares con ozono.

- Se evidencia una disminución en los valores de conductividad y pH luego del ensayo preliminar realizado para optimizar la dosis de ozono.
- El porcentaje de disminución tanto de la turbidez como de los sólidos en suspensión ronda el 33% al aplicar la dosis de ozono óptima en el agua sin fortificar. Sin embargo, la eliminación de la materia orgánica es nula.

3. Conclusiones relativas a la aplicación de los tratamientos combinados ozono/UV

- El tratamiento aplicado al agua sin fortificar en un único reactor sólo produce una disminución en los parámetros de turbidez, sólidos en suspensión y demanda química de oxígeno (20,9%, 12,7% y 9%, respectivamente). Ahora bien, el tratamiento en dos reactores no genera

una disminución significativa de los parámetros físico-químicos en el agua sin fortificar, aunque el COD se reduce en un 9%.

- Existe una mejora en la degradación de parámetros físico-químicos cuando se aplica el tratamiento combinado ozono/luz UV en el agua fortificada, con ambos reactores, llegándose a alcanzar entre un 57-65% de eliminación del COD.

4. Conclusiones relativas al estudio de la degradación de las sustancias peligrosas.

- El tratamiento en dos reactores resulta más eficiente para la degradación parcial del cloroformo. Se consigue un 63,7% de eliminación, frente al 53,3% en un único reactor.
- Tanto el tratamiento en un único reactor como el tratamiento en dos reactores son igual de eficaces para la eliminación del 4-tert-octifenol. Se obtiene entre un 57 y un 61% de degradación.
- El porcentaje de degradación del isoproturón, 3,4-dicloroanilina, simazina, prometón, terbutilazina, terbutrina y clorpirifos se encuentra entre un 6 y un 47% al emplear el tratamiento en un único reactor, mientras que al emplear el tratamiento en dos reactores el porcentaje de degradación se encuentra comprendido entre un 13 y un 56%.

5. Conclusiones relativas a la estimación de costes de los tratamientos aplicados.

- El coste del tratamiento ozono/UV en dos reactores es de $2,85 \cdot 10^{-4}$ €/L – $2,99 \cdot 10^{-4}$ €/L, mientras que el coste del tratamiento en un único reactor es de $1,52 \cdot 10^{-4}$ €/L – $1,66 \cdot 10^{-4}$ €/L. El tratamiento en dos reactores es más costoso debido a que la potencia de la lámpara UV es mayor.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Acero, J.L.; Real, F.J.; Benitez, F.J.; González, A. (2008). **Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes**. Water Research 42, 3198 – 3206.
- Andreatti, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999). **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis Today 53, 51-59.
- American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). (2005). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st Edition.
- Asociación Española de Reutilización Sostenible del Agua (ASERSA). <http://www.asersagua.es/>. (Consulta: 15 de julio de 2011)
- Beltrán, F.J.; García Araya, F.J.; Acebo, B. (1994). **Oxidation of mecoprop in water with ozone combined with hydrogen peroxide**. Water Research 28, 2165-2174.
- Benítez, F.J.; Acero, J.L.; Real, F.J. (2002). **Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes**. Journal of Hazardous Materials B 89, 51-65.
- Benítez, F.J.; Real, F.J.; Acero, J.L.; Garcia C. (2007). **Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions**. Water Research 41, 4073 – 4084.
- B.O.E. (2000). **Real Decreto 995/2000**, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, establece normas de calidad ambiental para las denominadas sustancias peligrosas preferentes de lista II. BOE N° 147 de 20 de junio de 2000.
- B.O.E. (2007). **Real Decreto 1620/2007**, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas. BOE N° 294 de 8 de diciembre de 2007.
- Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). <http://www.cedex.es/>. (Consulta: 17 de julio de 2011).

- Chen, W.; Wu, C.; Elovitz, M.; Linden, K; Suffet, I.H. (2008). **Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals**. Water Research. 137,137-144.
- Chin, A.; Bérubé, P.R. (2005). **Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV**. Water Research 39, 2136-2144.
- D.O.C.E. (1982). **Directiva 82/243/CEE** del Consejo, de 31 de marzo de 1982, que modifica la Directiva 73/405/CEE referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros relativas a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensoactivos aniónicos. D.O. L 229 de 22 de abril de 1982.
- D.O.C.E. (2000). **Directiva 2000/60/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas tiene por objeto establecer un marco para la protección de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas. D.O. L 327 de 22 de diciembre de 2000.
- D.O.U.E. (2006). **Directiva 2006/11/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad. D.O. L 64 de 4 de marzo de 2006.
- D.O.U.E. (2008). **Directiva 2008/105/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental que modifica la Directiva 2000/60/CE. D.O. L 348 de 24 de diciembre de 2008.
- Domènech, X.; Jardim, W.F.; Litter, M.I. (2001). **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. CYTED. Capítulo 1, 3-26.
- Farré, M.; Klöter, G.; Petrovic, M.; Alons, C.; López de Alda, M.J.; Barceló D. (2002). **Identification of toxic compounds in wastewater treatment plants during a field experiment**. Analytica Chimica Acta 456, 19-30.

- García, I. (2010). **Aplicación de tratamientos basados en ozono en la regeneración de aguas residuales. Estudio de la degradación de sustancias peligrosas.** Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza.
- Garoma, T.; Gurol, M.D.; Thotakura, L.; Osibodu, O. (2008). **Degradation of tert-butyl formate and its intermediates by an ozone/UV process.** Chemosphere 73, 1708–1715.
- Glaze, W.H.; Kwang, J.W.; Chapin, D.H. (1987). **Chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.** Ozone Science and Engineering 9, 335-352.
- González, S.; Petrovic, M.; Barceló, D. (2008). **Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain).** Journal of Chromatography A 1052, 111-120.
- Gottschalk, C.; Libra, J.A.; Saupe, A. (2010). **Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications.** Editorial Wiley-Vch. Capítulo 2, 13-24.
- Hoigné, J.; Bader, H. (1976). **The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions.** Water Research 10(5), 337-386.
- Irmak, S.; Erbatur, O.; Akgerman, A. (2005). **Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques.** Journal of Hazardous Materials B126, 54-62.
- Katsoyiannis, A.; Samara, C. (2004). **Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal.** Water Research 38(11), 2685-2698.
- Kolthoff, J.M.; Belcher, R. (1957). **Volumetric analysis.** Interscience Publishers.
- Lafi, W.K.; Al-Qodah, Z. (2006). **Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials B137, 489-497.

- Lamsal, R.; Walsh, M.; Gagnon, G. (2011). **Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter**. *Water Research* 45, 3263-3269.
- Ministerio de Industria, Turismo y Comercio. Secretaría de Estado de Energía. <http://www.mityc.es/>. (Consulta: 20 de agosto de 2010).
- Muñoz, I.; Gómez, M.J.; Molina-Díaz, A.; Huijbregts, M.A.J.; Fernández-Alba, A. R.; García-Calvo, E. (2008). **Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment**. *Chemosphere* 74, 37-44.
- Murillo, R. (2010). **Caracterización de las aguas residuales de lavado del banano en Honduras. Aplicación de técnicas de oxidación avanzada para su depuración**. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza.
- Nelson, J.; Bishay, F.; Van Roodsebar, A.; Ikonomon, M. (2007). **The use of in vitro bioassays to quantify endocrine disrupting chemicals in municipal wastewater treatment plant effluents**. *Science of the Total Environment* 374, 80-90.
- Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A. (2010). **Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review**. *Science of the Total Environment* 409, 4141-416.
- Ormad, P.; Cortés, S.; Puig, A.; Ovelleiro, J.L. (1997). **Degradation of organochloride compounds by O₃ and O₃/H₂O₂**. *Water Research* 31, 9, 2387-2391.
- Ormad, M.P.; Miguel, N.; Claver, A.; Matesanz, J.M.; Ovelleiro, J.L. (2008). **Pesticides removal in the process of drinking water production**. *Chemosphere* 71, 97-106.
- Osorio, F.; Torres, J.C.; Sánchez, M. (2010). **Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes: Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales**. Ediciones Díaz de Santos. Capítulo 4, 47-53.
- Pey, J. (2008). **Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes**

- textiles.** Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Universidad Politécnica de Valencia.
- Rao, Y.F.; Chu, W. (2009). **A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes.** Chemosphere 74, 1444–1449.
 - Rao, Y.F.; Chu, W. (2010). **Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O₃ processes—Effect of anions and reaction mechanism.** Journal of Hazardous Materials 180, 514–523.
 - Rosenfeld, E.J.; Linden, K.G.; Canonica, S.; Von Guten, V. (2006). **Comparison of the efficiency of OH[•] radical formation during ozonation and advanced processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂.** Water Research 40, 3695-3704.
 - Safarzadeh-Amiri, A. (2001). **O₃/H₂O₂ treatment of methyl-tert-butyl ether (MTBE) in contaminated waters.** Water Research 35, 15, 3706–3714.
 - Sarasa J.; García I.; Mosteo R.; Ormad M.P.; Ovelleiro J.L. (2011). **Removal of hazardous substances present in treated municipal effluents by advanced oxidation processes based on ozone.** 20th IOA World Congress – 6th IUVA World Congress. ISBN: 978-2-9528298-8-5.
 - Shu H., Chang M. (2005). **Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes.** Dyes and Pigments 65, 25-31.
 - Soo Oh, B.; Jung, Y.; Oh, J.Y.; Yoo, Y.S.; Kang J.W. (2006). **Application of ozone, UV and ozone/UV processes to reduce diethyl phthalate and its estrogenic activity.** Science of the Total Environment 367, 681–693.
 - Tan, B.L.L.; Hawker, D.W.; Müller, J.F.; Leusch, F.D.L.; Tremblay, L.A.; Chapman, H.F. (2007). **Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia.** Environment International 33, 654-669.
 - USEPA (1999). **EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants.** Office of Water. EPA 815-R-99-014.

- Wu, J.; Muruganandham, M.; Chen, S.H. (2007). **Degradation of DMSO by ozone-based advanced oxidation processes**. Journal of Hazardous Materials 149, 218–225.
- Xu, B.; Chen, Z.; Qi, F.; Ma, J.; Wua, F. (2010). **Comparison of N-nitrosodiethylamine degradation in water by UV irradiation and UV/O₃: Efficiency, product and mechanism**. Journal of Hazardous Materials 179, 976–982.

ANEXOS

ANEXO I

Ensayos para la determinación de las condiciones óptimas de aplicación del ozono

Ensayo N° 1

Tiempo de contacto: 10 minutos

Potencia del ozonizador: 1,5 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
12,7	2,5
12,2	2,2

Absorbancia = 0,0395

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 18,71 \cdot y + 0,914$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot t \text{ (min)} + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot 10 + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 188,01$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$\text{mg O}_3/h = 12,7 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{10}\right)$$

$$\text{mg O}_3/h = 1097,28$$

$$\text{mg O}_3 = 1097,28 \frac{\text{mg O}_3}{h} \cdot 10 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 182,88$$

El resto de cálculos para la obtención de los mg O₃ no consumidos se realizan de manera análoga. El total de mg O₃ no consumidos es de 213,12 mg

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = \text{Absorbancia} \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 \text{ A}}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,0395 \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 \text{ A}}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,02$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = \text{mg O}_3 \text{ introducido} - (\text{mg O}_3 \text{ no consumido} - \text{mg O}_3 \text{ residual disuelto})$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = [188,01 - (213,12 + 0,02)] \text{ mg}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = - 25,13 \text{ mg}$$

Ensayo Nº 2

Tiempo de contacto: 10 minutos

Potencia del ozonizador: 1,5 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
9,1	0,1
9	0,1

Absorbancia = 0,092

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 18,71 \cdot y + 0,914$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot t \text{ (min)} + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot 10 + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 188,01$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI

tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$mg O_3/h = 9,1 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{10}\right)$$

$$mg O_3/h = 786,24$$

$$mg O_3 = 786,24 \frac{mg O_3}{h} \cdot 10 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 131,04$$

El resto de cálculos para la obtención de los mg O₃ no consumidos se realizan de manera análoga. El total de mg O₃ no consumidos es de 131,76 mg.

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$mg O_3 \text{ residual disueltog} = Absorbancia \cdot \frac{0,005 \text{ mg } O_3}{0,010 A}$$

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = 0,092 \cdot \frac{0,005 \text{ mg } O_3}{0,010 A}$$

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = 0,047$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$mg O_3 \text{ consumido} = mg O_3 \text{ introducido} - (mg O_3 \text{ no consumido} + mg O_3 \text{ residual disuelto})$$

$$mg O_3 \text{ consumido} = [188,01 - (131,76 + 0,047)] \text{ mg}$$

$$mg O_3 \text{ consumido} = 56,2 \text{ mg}$$

Se analizaron ciertos parámetros físico-químicos para comprobar el efecto del ozono en el agua. Así pues:

	Muestra de agua inicial	Muestra de agua luego del tratamiento con ozono
pH	7,31	7,44
Conductividad (μS/cm)	291	315
Turbidez (NTU)	44,85	27,85
Sólidos en suspensión (mg/L)	11	6
Oxígeno disuelto (mg O ₂ /L)	9,7	>10
Demanda química de oxígeno (mg/L)	65	48
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	152,5	107,5

Ensayo N° 3

Tiempo de contacto: 10 minutos

Potencia del ozonizador: 1,5 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
9,5	0,1
9,4	0,1

Absorbancia = 0,095

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 18,71 \cdot y + 0,914$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot t \text{ (min)} + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot 10 + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 188,01$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$\text{mg O}_3/h = 9,5 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{10}\right)$$

$$\text{mg O}_3/h = 820,8$$

$$\text{mg O}_3 = 820,8 \frac{\text{mg O}_3}{h} \cdot 10 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 136,8$$

El resto de cálculos para la obtención de los mg O₃ no consumidos se realizan de manera análoga. El total de mg O₃ no consumidos es de 137,52 mg.

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = \text{Absorbancia} \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 \text{ A}}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,095 \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 \text{ A}}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,048$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = \text{mg O}_3 \text{ introducido} - (\text{mg O}_3 \text{ no consumido} - \text{mg O}_3 \text{ residual disuelto})$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = [188,01 - (137,52 + 0,048)] \text{ mg}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = 50,45 \text{ mg}$$

Ensayo N° 4

Tiempo de contacto: 2 minutos

Potencia del ozonizador: 1,5 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
0,6	-
0,7	-

Absorbancia = 0,067

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 18,71 \cdot y + 0,914$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot t \text{ (min)} + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot 2 + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 38,33$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI

tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$mg O_3/h = 0,6 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{2}\right)$$

$$mg O_3/h = 259,2$$

$$mg O_3 = 259,2 \frac{mg O_3}{h} \cdot 2 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 8,64$$

El resto de cálculos para la obtención de los mg O₃ no consumidos se realizan de manera análoga. El total de mg O₃ no consumidos es de 9,36 mg.

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = \text{Absorbancia} \cdot \frac{0,005 \text{ mg } O_3}{0,010 A}$$

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = 0,067 \cdot \frac{0,005 \text{ mg } O_3}{0,010 A}$$

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = 0,034$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$mg O_3 \text{ consumido} = mg O_3 \text{ introducido} - (mg O_3 \text{ no consumido} + mg O_3 \text{ residual disuelto})$$

$$mg O_3 \text{ consumido} = [38,33 - (9,36 + 0,034)] \text{ mg}$$

$$mg O_3 \text{ consumido} = 28,94 \text{ mg}$$

Ensayo Nº 5

Tiempo de contacto: 35 segundos

Potencia del ozonizador: 1,5 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
0,1	-
0,1	-

Absorbancia = 0,065

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 18,71 \cdot y + 0,914$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot t \text{ (min)} + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot 0,58 + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 11,83$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$\text{mg O}_3/h = 0,1 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{0,58}\right)$$

$$\text{mg O}_3/h = 148,96$$

$$\text{mg O}_3 = 148,96 \frac{\text{mg O}_3}{h} \cdot 0,58 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 1,44$$

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = \text{Absorbancia} \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 A}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,065 \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 A}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,032$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = \text{mg O}_3 \text{ introducido} - (\text{mg O}_3 \text{ no consumido} - \text{mg O}_3 \text{ residual disuelto})$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = [11,83 - (1,44 + 0,032)] \text{ mg}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = 10,36 \text{ mg}$$

Ensayo N° 6

Tiempo de contacto: 45 segundos

Potencia del ozonizador: 1,5 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
0,1	-
0,1	-

Absorbancia = 0,042

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 18,71 \cdot y + 0,914$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot t \text{ (min)} + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,71 \cdot 0,75 + 0,914$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 14,95$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$\text{mg O}_3/h = 0,1 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{0,75}\right)$$

$$\text{mg O}_3/h = 115,2$$

$$\text{mg O}_3 = 115,2 \frac{\text{mg O}_3}{h} \cdot 0,75 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 1,44$$

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = \text{Absorbancia} \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 \text{ A}}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,042 \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 \text{ A}}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,021$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = \text{mg O}_3 \text{ introducido} - (\text{mg O}_3 \text{ no consumido} - \text{mg O}_3 \text{ residual disuelto})$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = [14,95 - (1,44 + 0,021)] \text{ mg}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = 13,49 \text{ mg}$$

Ensayo N° 7

Tiempo de contacto: 10 minutos

Potencia del ozonizador: 1 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
2,2	0,1
2,2	0,1

Absorbancia = 0,046

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 6,31 \cdot y - 0,862$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot t \text{ (min)} - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot 10 - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 62,23$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI

tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$mg O_3/h = 2,2 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{10}\right)$$

$$mg O_3/h = 190,08$$

$$mg O_3 = 190,08 \frac{mg O_3}{h} \cdot 10 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 31,68$$

El resto de cálculos para la obtención de los mg O₃ no consumidos se realizan de manera análoga. El total de mg O₃ no consumidos es de 32,76 mg.

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = Absorbancia \cdot \frac{0,005 \text{ mg } O_3}{0,010 A}$$

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = 0,046 \cdot \frac{0,005 \text{ mg } O_3}{0,010 A}$$

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = 0,023$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$mg O_3 \text{ consumido} = mg O_3 \text{ introducido} - (mg O_3 \text{ no consumido} + mg O_3 \text{ residual disuelto})$$

$$mg O_3 \text{ consumido} = [62,23 - (32,76 + 0,023)] \text{ mg}$$

$$mg O_3 \text{ consumido} = 29,45 \text{ mg}$$

Ensayo Nº 8

Tiempo de contacto: 5 minutos

Potencia del ozonizador: 1 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
1	-
0,95	-

Absorbancia = 0,043

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 6,31 \cdot y - 0,862$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot t \text{ (min)} - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot 5 - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 30,69$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$\text{mg O}_3/h = 1 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{5}\right)$$

$$\text{mg O}_3/h = 172,8$$

$$\text{mg O}_3 = 172,8 \frac{\text{mg O}_3}{h} \cdot 5 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 144$$

El resto de cálculos para la obtención de los mg O₃ no consumidos se realizan de manera análoga. El total de mg O₃ no consumidos es de 14,04 mg.

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = \text{Absorbancia} \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 A}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,043 \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 A}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,021$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = \text{mg O}_3 \text{ introducido} - (\text{mg O}_3 \text{ no consumido} + \text{mg O}_3 \text{ residual disuelto})$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = [30,69 - (14,04 + 0,021)] \text{ mg}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = 16,63 \text{ mg}$$

Ensayo N° 9

Tiempo de contacto: 2 minutos

Potencia del ozonizador: 1 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
0,2	-
0,2	-

Absorbancia = 0,032

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 6,31 \cdot y - 0,862$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot t \text{ (min)} - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot 2 - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 11,76$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$\text{mg O}_3/h = 0,2 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{2}\right)$$

$$\text{mg O}_3/h = 86,4$$

$$\text{mg O}_3 = 86,4 \frac{\text{mg O}_3}{h} \cdot 2 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 2,88$$

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disueltog} = \text{Absorbancia} \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 A}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,032 \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 \text{ A}}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,016$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = \text{mg O}_3 \text{ introducido} - (\text{mg O}_3 \text{ no consumido} - \text{mg O}_3 \text{ residual disuelto})$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = [11,76 - (2,88 + 0,016)] \text{ mg}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = 8,86 \text{ mg}$$

Ensayo Nº 10

Tiempo de contacto: 4 minutos

Potencia del ozonizador: 1 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
0,5	-
0,6	-

Absorbancia = 0,019

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 6,31 \cdot y - 0,862$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot t \text{ (min)} - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot 4 - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 24,38$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$mg O_3/h = 0,5 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{4}\right)$$

$$mg O_3/h = 108$$

$$mg O_3 = 108 \frac{mg O_3}{h} \cdot 4 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 7,2$$

El resto de cálculos para la obtención de los mg O₃ no consumidos se realizan de manera análoga. El total de mg O₃ no consumidos es de 8,28 mg.

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = Absorbancia \cdot \frac{0,005 \text{ mg } O_3}{0,010 A}$$

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = 0,019 \cdot \frac{0,005 \text{ mg } O_3}{0,010 A}$$

$$mg O_3 \text{ residual disuelto} = 0,0095$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$mg O_3 \text{ consumido} = mg O_3 \text{ introducido} - (mg O_3 \text{ no consumido} + mg O_3 \text{ residual disuelto})$$

$$mg O_3 \text{ consumido} = [24,38 - (8,28 + 0,0095)] \text{ mg}$$

$$mg O_3 \text{ consumido} = 16,09 \text{ mg}$$

Ensayo Nº 11

Tiempo de contacto: 3 minutos

Potencia del ozonizador: 1 W

Cantidad de tiosulfato sódico (0,024N) utilizado	
Borboteador 1 (mL)	Borboteador 2 (mL)
0,4	-
0,3	-

Absorbancia = 0,023

Ecuación de la recta de calibrado: $x = 6,31 \cdot y - 0,862$

Cálculo de los mg O₃ introducidos

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot t \text{ (min)} - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 6,31 \cdot 3 - 0,862$$

$$\text{mg O}_3 \text{ introducido} = 18,06$$

Cálculo de los mg O₃ no consumidos

$$\text{mg O}_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t}\right)$$

donde, V es el volumen total de tiosulfato de sodio consumido, N es la normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio, V' es el volumen de KI tomado para la valoración, t es el tiempo de funcionamiento del ozonizador en minutos y 24 es el peso equivalente del ozono. Así pues, para la primera titulación de la solución contenida en el borboteador 1 se tiene que:

$$\text{mg O}_3/h = 0,4 \cdot 0,024 \cdot \left(\frac{250}{10}\right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{3}\right)$$

$$\text{mg O}_3/h = 115,2$$

$$\text{mg O}_3 = 115,2 \frac{\text{mg O}_3}{h} \cdot 3 \text{ min} \cdot \frac{1 h}{60 \text{ min}} = 5,76$$

El resto de cálculos para la obtención de los mg O₃ no consumidos se realizan de manera análoga. El total de mg O₃ no consumidos es de 5,04 mg.

Cálculo de los mg O₃ residuales

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = \text{Absorbancia} \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 A}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,023 \cdot \frac{0,005 \text{ mg O}_3}{0,010 A}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ residual disuelto} = 0,012$$

Cálculo de los mg O₃ consumidos

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = \text{mg O}_3 \text{ introducido} - (\text{mg O}_3 \text{ no consumido} + \text{mg O}_3 \text{ residual disuelto})$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = [18,06 - (5,04 + 0,012)] \text{ mg}$$

$$\text{mg O}_3 \text{ consumido} = 13,01 \text{ mg}$$

ANEXO II

Criterios de calidad para la reutilización de las aguas según sus usos

Anexo I. Criterios de calidad para la reutilización de las aguas según sus usos (B.O.E., 2007)

Usos del agua	SS (mg/L)	Turbidez (NTU)	E. Coli (UFC/100 mL)
1. Urbanos			
1.1 Residencial	10	2	0
1.2 Servicios	20	10	200
2. Agrícola			
2.1 Riego de cultivos (contacto directo del agua regenerada con partes comestibles para alimentación humana en fresco)	20	10	100
2.2 Riego de productos para consumo humano (contacto directo pero consumo no es en fresco sino con tratamiento industrial posterior; riego de pastos; acuicultura)	35	-	1000
2.3 Riego cultivos leñosos; riego de cultivos de flores ornamentales, viveros, invernaderos; riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas	35	-	10000
3. Industriales			
3.1 Agua de proceso y limpieza excepto industria alimentaria; otros usos	35	15	10000
Agua de proceso y limpieza para industria alimentaria	35	-	1000
3.2 Torres de refrigeración y condensadores evaporativos	5	1	0
4. Recreativos			
4.1 Riego de campos de golf	20	10	200
4.2 Estanques, masas de agua	35	-	10000
5. Ambientales			
5.1 Recarga de acuíferos por percolación localizada	35	-	1000
5.2 Recarga de acuíferos por inyección directa	10	2	0
5.3 Riego de bosques, zonas verdes; silvicultura	35	-	-
5.4 Otros usos ambientales		Depende del caso	

ANEXO III

Propiedades de los plaguicidas estudiados

Plaguicidas

A continuación se detalla nombre, estructura, propiedades físicas y químicas, estabilidad e información tóxica (LD50, toxicidad relativa) de los plaguicidas estudiados.

- CLORPIRIFOS

Nombre: O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosforotioato

Fórmula: $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$

Masa molecular: 350,6

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Olor: hedor

Punto de fusión: 42 – 43,5 °C

Punto de ebullición: N/A

Densidad (20 °C): N/A

Presión de vapor (25 °C): 2,5 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 25 °C): 0,002

Solubilidad (g/l en 25 °C): en benceno 7900

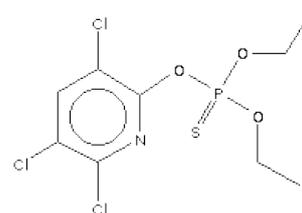
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 135 – 163 mg/kg

Actividad biológica: Insecticida

Naturaleza química: Organofosforado

Toxicidad: Muy tóxico



- CLORFENVINFOS

Nombre: 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)vinil dietil fosfato

Fórmula: $C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$

Masa molecular: 359,57

Forma: líquida

Color: color de ambar

Olor: flaco

Punto de fusión: (-19) – (-23) °C

Punto de ebullición: 110 °C

Densidad (20 °C): 1,36 g/cm³

Presión de vapor (25 °C): N/A

Solubilidad en agua (g/L en 23 °C): 1,145

Solubilidad (g/L en 25 °C): N/A

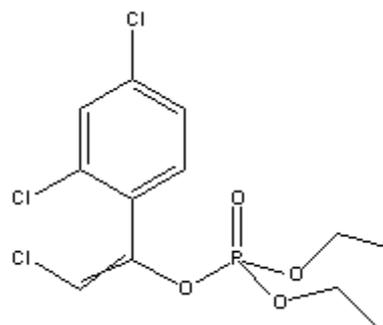
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 9,7 - 39 mg/kg

Actividad biológica: Insecticida

Naturaleza química: Organofosforado

Toxicidad: Extremadamente tóxico



- 3,4-DICLOROANILINA

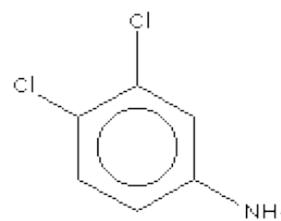
Nombre: 3,4-dicloroanilina

Fórmula: $(C_6H_3)Cl_2(NH_2)$

Masa molecular: 162,0

Forma: sólido cristalino

Color: gris oscuro hasta negro



Punto de fusión: 72 – 74 °C

Punto de ebullición: 272 °C

Densidad (°C): N/A

Presión de vapor (°C): N/A

Solubilidad en agua (g/l en °C):

Solubilidad (g/l en °C):

Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: N/A

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Organoclorado

Toxicidad: Moderadamente tóxico

- ISOPROTURON

Nombre: 3-p-cumenil-1,1-dimetilurea

Fórmula: C₁₂H₁₈N₂O

Masa molecular: 206,2

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Punto de fusión: 155 – 156 °C

Punto de ebullición: N/A

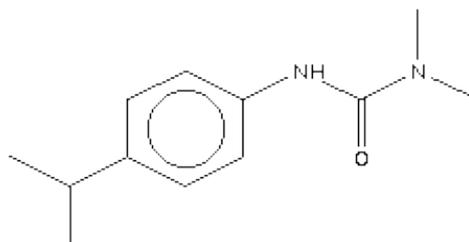
Densidad (20 °C): 1,16 g/cm³

Presión de vapor (20 °C): 0,0033 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,055

Solubilidad (g/l en 20 °C): en metanol 56

Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado



LD50: 1826 – 3600 mg/kg

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Derivado de la urea

Toxicidad: Moderadamente tóxico

- METOLACLORO

Nombre: 2-Cloro-6'-etil-N-(2-metoxi-1-metiletil)acet-o-tiluidina

Fórmula: $C_{15}H_{22}ClNO_2$

Masa molecular: 283,79

Forma: líquida

Color: amarillo

Olor: inoloro

Punto de fusión: N/A °C

Punto de ebullición: 100°C

Densidad (20 °C): 1,12 g/cm₃

Presión de vapor (°C): 1,7 mPa

Solubilidad en agua (g/L en 25 °C): 0,488

Solubilidad (g/L en °C): en disolvente común

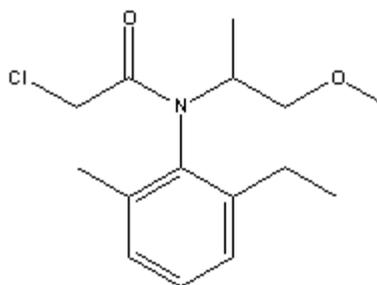
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 2780 mg/kg

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Organoclorado

Toxicidad: Moderadamente tóxico



- PROMETON

Nombre: N2,N4-di-isopropil-6-metoxi-1,3,5-triazina-2,4-diamina

Fórmula: C₁₀H₁₉N₅O

Masa molecular: 225,3

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Punto de fusión: 91 – 92 °C

Punto de ebullición: N/A

Densidad (20 °C): 1,088 g/cm³

Presión de vapor (20 °C): 0,306 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,62

Solubilidad (g/l en 20 °C): en acetona 300

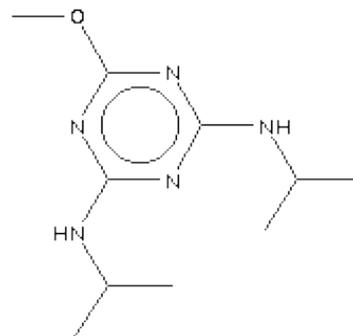
Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 3000 mg/kg

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Compuesto heterocíclico

Toxicidad: Moderadamente tóxico



- SIMAZINA

Nombre: 2-cloro-4,6-bis(etilamina)-S-triazina

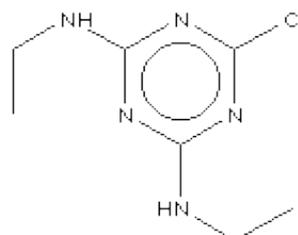
Fórmula: C₇H₁₂N₅Cl

Masa molecular: 201,7

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Olor: característico



Punto de fusión: 225 – 227 °C

Punto de ebullición: N/A

Densidad (°C):

Presión de vapor (20 °C): $8,1 \cdot 10^{-4}$ mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,0005

Solubilidad (g/l en °C):

Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: N/A

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Compuesto heterocíclico

Toxicidad: Moderadamente tóxico

- TERBUTILAZINA

Nombre: N2-tert-butil-6-cloro-N4-etil-1,3,5-triazina-2,4-diamina

Fórmula: $C_9H_{16}N_5Cl$

Masa molecular: 229,7

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Punto de fusión: 117 – 179 °C

Punto de ebullición: N/A

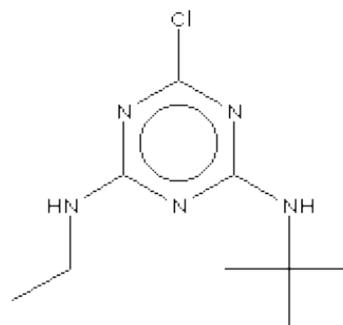
Densidad (20 °C): $1,188 \text{ g/cm}^3$

Presión de vapor (20 °C): 0,15 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,0085

Solubilidad (g/l en 20 °C): en dimetilformo 100

Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado



LD50: 2160 mg/kg

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Compuesto heterocíclico

Toxicidad: Moderadamente tóxico

- TERBUTRINA

Nombre: N2-tert-butil-N4-etil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina

Fórmula: C₁₀H₁₉N₅S

Masa molecular: 241,3

Forma: sólido cristalino

Color: incoloro

Punto de fusión: 104 – 105 °C

Punto de ebullición: 154 – 160 °C

Densidad (20 °C): 1,115 g/cm³

Presión de vapor (20 °C): 0,128 mPa

Solubilidad en agua (g/l en 20 °C): 0,025

Solubilidad (g/l en 20 °C): en diclorometano 300

Estabilidad: no descomposición térmica con uso adecuado

LD50: 2000 mg/kg

Actividad biológica: Herbicida

Naturaleza química: Compuesto heterocíclico

Toxicidad: Moderadamente tóxico

