

ÍNDICE MEMORIA

Índice memoria	1
Resum	4
Resumen	5
Abstract.....	6
Agradecimientos	7
Capítulo 1: Introducción	9
1.1. Objetivos generales del proyecto.....	10
1.2. Objetivos experimentales	10
1.3. Metodología empleada	12
1.4. Diagrama de fases del proyecto	14
1.5. Interés del estudio	15
1.6. Sulfametazina.....	17
1.6.1. Uso de la sulfametazina	17
1.6.2. Descubrimiento y evolución histórica de los fármacos sulfa	18
1.6.3. Propiedades Físico-Químicas de la sulfamidas	20
1.6.4. Mecanismo de acción de las sulfamidas	22
1.6.5. Propiedades Físico-Químicas de la Sulfametazina.....	24
1.7. Procesos de oxidación avanzados (POA's).....	29
1.7.1. Clasificación de los POA's	32
1.7.2. Ventajas e inconvenientes de los POA's	33
1.7.3. Fotocatálisis.....	34
1.7.4. Fenton, Fenton Like y Foto-Fenton.....	36
1.8. Estado del arte	50
1.8.1. Degradación Fotocatalítica de la Sulfametazina	50
1.8.2. Degradación de compuestos nitrogenados	53
1.8.3. Degradación del 4-Clorofenol	53
1.8.4. Procedimientos analíticos para el seguimiento de los POA's.....	55
1.8.5. Determinación de H ₂ O ₂ en los procesos Foto-Fenton.	59
1.8.6. Conclusiones del estudio del arte.....	60
Capítulo 2: Métodos analíticos	65

2.1.	Introducción	66
2.2.	Determinación de la SMT mediante HPLC	66
2.3.	Determinación de la SMT mediante espectrofotometría UV	68
2.4.	Determinación del TOC	72
2.5.	Determinación de H ₂ O ₂ mediante espectrofotometría Visible.....	74
2.6.	Determinación del pH y Potencial Redox mediante electrodos específicos.	75
2.7.	Método experimental	77
2.7.1.	Montaje y material auxiliar	77
2.7.2.	Reactivos	79
2.7.3.	Registro de los experimentos	80
2.7.4.	Calibración y desarrollo de métodos analíticos.....	80
2.7.5.	Seguridad y medio ambiente	80
Capítulo 3: Estudio inicial del sistema (PFC-1)		83
3.1.	Planificación del estudio inicial	84
3.2.	Desarrollo de los métodos analíticos	87
3.2.1.	Calibración y verificación de los instrumentos de medida.....	87
3.2.2.	Rectas de calibrado de los analitos (SMT, H ₂ O ₂ , materia orgánica).....	88
3.2.3.	Metodología de toma de muestra y diluciones requeridas	98
3.2.4.	Estudios de interferencias.....	99
3.2.5.	Estudios de estabilidad y solubilidad	101
3.2.6.	Conclusiones de los métodos analíticos.	102
3.3.	Ensayos preliminares.....	104
3.4.	Métodos físico-químicos	106
3.5.	Blancos Foto-Fenton.....	108
3.6.	Experimentos Foto-Fenton.....	117
3.7.	Conclusiones del estudio inicial	119
3.8.	Diseño experimental del proceso Foto-Fenton	123
Capítulo 4: Estudio del proceso Foto-Fenton (PFC-2)		125
4.1.	Planificación del PFC-2	126
4.2.	Variables del estudio	126
4.3.	Resultados experimentales.....	128
4.4.	Correlación de variables.....	140
4.5.	Conclusiones del estudio Foto-Fenton	153
4.6.	Experimentos adicionales	154
4.6.1.	Introducción	154
4.6.2.	Codificación y descripción de los experimentos.....	155

4.6.3.	Validación Foto-Fenton a 2 horas.....	156
4.6.4.	Validación del Fenton a 2 horas.....	158
4.6.5.	Confirmación de hipótesis de descomposición de SMT	159
4.6.6.	Búsqueda de la presencia de anilina. Toxicidad	160
4.6.7.	Estudios de biodegradabilidad con Microcat.....	161
4.6.8.	Correlación de pH, TOC, IC y TC a 2 horas en Foto-Fenton	162
4.6.9.	Construcción de un prototipo en continuo	164
Capítulo 5: Conclusiones finales del proyecto.....		165
5.1.	Conclusiones experimentales	166
5.2.	Conclusiones de la metodología de trabajo	168
5.3.	Propuestas de mejora y alternativas	173
5.3.1.	Propuestas de mejora	173
5.3.2.	Alternativas	173
Capítulo 6: Evaluación económica		175
6.1.	Introducción	176
6.2.	Coste de los reactivos y materiales.....	177
6.3.	Coste de los servicios	179
6.4.	Costes externos	181
6.5.	Amortizaciones	181
6.6.	Coste de personal	183
6.7.	Coste total	184
Capítulo 7: Bibliografía		185

RESUM

Aquest projecte pretén contribuir a la millora de la qualitat de l'aigua contaminada amb l'antibiòtic Sulfametazina (SMT), fàrmac de la família sulfamides de gran aplicació veterinària en el sector porcí.

Hi ha molts estudis pel tractament d'aigües amb contaminants industrials tòxics, com fenols, plaguicides, metalls pesants, etc., però hi han pocs estudis de contaminants emergents, com els fàrmacs.

La primera part d'aquest projecte (PFC-1) s'ha centrat a escollir el mètode de depuració més efectiu. Per assolir aquest objectiu s'ha realitzat una extensa cerca de bibliografia sobre el contaminant, mètodes d'anàlisi i possibles mètodes de degradació. Posteriorment s'han desenvolupat els mètodes analítics adients i s'ha planificat i dut a terme una sèrie d'experiments per a comparar els mètodes de degradació escollits.

Essent el mètode de purificació escollit el procés d'oxidació avançada Foto-Fenton, a la segona part d'aquest projecte (PFC-2), mitjançant un disseny d'experiments, s'han estudiat les condicions més favorables, a escala laboratori, per obtenir la major reducció i/o biodegradabilitat del contaminant amb les quantitats mínimes de reactius.

RESUMEN

Este proyecto pretende contribuir a mejorar la calidad del agua contaminada con el antibiótico Sulfametazina de gran aplicación veterinaria en el sector porcino.

Hay un elevado número de estudios que tratan de métodos de purificación de contaminantes habituales en el agua que son tóxicos y bioacumulables como fenoles, pesticidas, metales pesados, etc. De los cuales la legislación establece unos límites máximos permitidos, pero, hay pocos estudios de contaminantes emergentes, como por ejemplo la sulfametazina.

La primera parte de este proyecto ha requerido la obtención de una amplia información: del contaminante, de los métodos analíticos, de los posibles métodos de degradación, que posteriormente se han utilizado para planificar los experimentos necesarios y escoger así el más adecuado.

Siendo el mejor proceso de oxidación avanzada el Foto-Fenton, en la segunda parte de este proyecto, mediante un diseño de experimentos, se han estudiado las condiciones más favorables, a escala laboratorio, para obtener la mayor reducción y/o biodegradabilidad del agua contaminada con las cantidades mínimas de reactivos.

ABSTRACT

This project is focused to improve the quality of waste water with Sulfametzinga (SMT), medicine of the sulfa family, widely used in veterinarian.

There are a lot of studies to purify waste waters with toxics substances as phenols, metals, etc., but not many about new contaminants as medicines, that, also, present a toxic behaviour in the usual biological treatment.

In the first part of this project (PFC-1) a lot of information had been looking for to choose an adequate method of purification and with this information had been developed the analytical methods and the experiments to compare the different purifications process to be used.

Advanced oxidation process Foto-Fenton was the best one in the experiments done, so in the second part of this project (PFC-2) an experimental design was applied to obtain the major contaminant degradation with the minimum chemical reagents. Validation experiments were also done to confirm the conclusions.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto nos ha permitido aplicar y relacionar gran parte de los conocimientos que nos han sido transmitidos en nuestro camino por la escuela universitaria EUETIB.

Los conocimientos aplicados abarcan principalmente las siguientes materias:

Experimentación en Ingeniería Química, Química Analítica, Química del Medio Ambiente, Química Orgánica, Fisicoquímica, Operaciones Básicas en Ingeniería Química, Cinética química, Ingeniería de la Reacción, Control e instrumentación, Química Industrial, Colorantes, Matemáticas, Estadística.

Por lo tanto agradecemos a los profesores que nos han impartido dichas materias: Montserrat Pérez, Moisés Graells, Enric Boada, Teresa Visa, Ramón Oliver, Jordi Dosta, Tomás Alcaraz, Aureli Calvet, Francesc Estrany, Adolfo Garcés, Eva Cuello, Núria Borràs, Margarita Sánchez, Leopoldo de Miguel, Pablo Buenestado.

Agradecemos a Gloria Castells su ayuda en la realización de los análisis HPLC.

Agradecemos a Wilson Jardim sus aclaraciones durante el seminario de "Future trends for Advanced oxidation Processes (AOP) and the environment concern".

Agradecemos a Andrés García la posibilidad de utilizar un producto comercial para hacer pruebas de biodegradabilidad.

Agradecemos también la paciencia y el apoyo incondicional de nuestros familiares y amigos que han tenido que soportar nuestra ausencia por el gran número de horas que hemos dedicado al proyecto.

Finalmente y sobretodo agradecemos a Montserrat Pérez, Moisés Graells y Pablo Buenestado, su ayuda en la ejecución y desarrollo del proyecto, como directores del mismo. Aprovechamos para indicar que nuestros Directores de proyecto nos han dado gran libertad para poder tomar decisiones y proponer alternativas en el estudio experimental, lo cual nos ha estimulado y motivado mucho, haciendo que el tiempo se nos hiciera muy corto.

Capítulo 1: Introducción

1.1. Objetivos generales del proyecto

Este proyecto tiene 2 objetivos:

- Estudio experimental de la **degradación, mineralización y biodegradabilidad del antibiótico Sulfametazina (SMT), como contaminante en aguas residuales, mediante la aplicación de los procesos de oxidación avanzada Fenton y Foto-Fenton.**

En el punto 1.2 se detallan los objetivos experimentales del proyecto.

- **Desarrollo sostenible del estudio** en todas sus fases, mediante la aplicación de:
 - o **Normas de calidad** (ISO 9001:2001)
 - o **Normas de medioambiente** (ISO 14001:2004)
 - o **Normas de seguridad**

En el punto 1.3 se detalla la metodología de trabajo empleada con la finalidad de minimizar errores, los recursos necesarios, los residuos generados y riesgos.

1.2. Objetivos experimentales

Las reacciones Fenton y Foto-Fenton se aplican a especies contaminantes que se encuentran en concentraciones muy pequeñas pero que presentan elevada toxicidad y son resistentes o refractarios a la biodegradación. El objetivo principal de estas reacciones de oxidación es el de degradar el contaminante tóxico en su totalidad o en intermedios biodegradables.

La literatura indica un elevado número de estudios de fenoles y pesticidas en aguas residuales. Sobre estos contaminantes tóxicos se han aplicado con éxito las reacciones Fenton y Foto-Fenton, consiguiendo que el agua residual tratada cumpla con los niveles máximos permitidos por la legislación vigente que son en ambos casos de tan solo 1 ppm.

Respecto a la Sulfametazina (SMT) la legislación de vertidos de aguas residuales no ha establecido un límite específico. Esto se debe en parte a que no hay estudios sobre sus efectos en el medio ambiente. Sin embargo, como es un antibiótico se puede considerar inicialmente tóxico y resistente a la biodegradación y por lo tanto tiene interés social y científico aplicarle las reacciones Fenton y Foto-Fenton.

En este proyecto se pretenden analizar las condiciones experimentales más favorables para obtener la mayor reducción posible de la concentración del contaminante SMT en agua hasta obtener compuestos biodegradables o hasta mineralización total. El proyecto se divide en 2 partes: PFC-1 y PFC-2. Los objetivos parciales marcados en cada parte son:

En el PFC-1 se pretende:

- Obtener la máxima información posible sobre la sustancia a degradar SMT.
- Obtener el máximo conocimiento sobre los procesos de oxidación avanzada que se aplicarán (Fenton y Foto-Fenton). Averiguar qué parámetros son críticos y cuáles son las variables de interés para hacer un seguimiento de la reacción.
- Verificar la viabilidad del proyecto, es decir, verificar si la SMT es tóxica y no biodegradable.
- Planificar todos los experimentos del PFC-1 de forma sostenible teniendo presente, en todo momento, las normas de calidad, seguridad y medioambiente.
- Obtener y desarrollar los métodos analíticos adecuados (selectivos y de respuesta lineal) para el seguimiento de las variables de interés escogidas.
- Realizar unos ensayos preliminares para averiguar como se puede mantener constante la temperatura y el pH.
- Realizar una serie de experimentos de diferentes métodos de degradación, incluyendo los procesos Fenton, Foto-Fenton y blancos del Foto-Fenton para conocer mejor el sistema y averiguar qué método de degradación es el más adecuado.
- Proponer un diseño de experimentos a escala laboratorio para llevar a cabo en el PFC-2 con objeto de averiguar las condiciones del método de degradación escogido para alcanzar la biodegradabilidad o mineralización total.

En el PFC-2 se pretende:

- Llevar a cabo todos los experimentos planificados en el diseño del PFC-1 de forma rigurosa con un seguimiento de las variables de interés.
- Procesar y analizar todos los resultados analíticos obtenidos. Regresión de datos y modelización.
- Concluir las condiciones más favorables y comprobarlas.
- Verificar si la metodología de trabajo empleada ha contribuido al desarrollo sostenible del estudio.
- Indicar posibles propuestas de mejora.
- Tratar todos los residuos generados durante el proyecto de la forma adecuada.

1.3. Metodología empleada

Es bien conocido que para elaborar un buen proyecto la estrategia a seguir es la de dedicar mucho tiempo al principio, buscando información para comprender el alcance del problema, las tecnologías aplicables, los materiales necesarios, etc. Esta parte inicial que comporta gran dedicación y pocos avances, en nuestro caso no menos de 3 meses, ha sido de crucial importancia para el posterior desarrollo de proyecto, concretando perfectamente los objetivos, los recursos necesarios y la metodología a seguir.

Respecto la metodología de Calidad se han aplicado 4 de los principios básicos y primordiales:

- La herramienta PLAN, DO, CHECK, ACT, que se basa en la mejora continua, planificando de antemano, llevando a cabo lo planificado, comprobando ó valorando los resultados y actuando en consecuencia para mejorar.

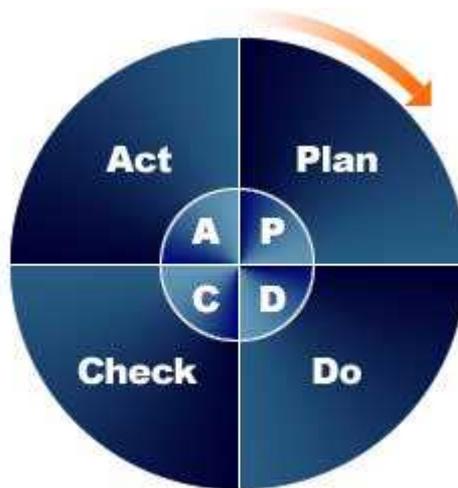


Figura 1. Diagrama de proceso PDCA.

- Se ha aplicado la exigencia de Calidad de documentar y verificar todo lo realizado.

- Las conclusiones y decisiones se tienen que tomar en función de resultados objetivos a través de instrumentos debidamente verificados y/o calibrados. Además los métodos deben ser robustos comprobando posibles interferencias en las cuantificaciones o mediciones y o estabilidad de reactivos y disoluciones a cuantificar.
- Se ha dado mucha importancia a la formación e implicación del grupo o equipo del proyecto. En este sentido toda la información adquirida a través de búsqueda bibliográfica, Internet y/o experimental ha sido transmitida y compartida, creciendo constantemente nuestro conocimiento sobre este proyecto.

Respecto a la Seguridad y Medioambiente:

Se han seguido en todo momento los criterios básicos de **sostenibilidad**, que son:

- Reducir el consumo de recursos en lo posible (agua, materias primas, energía, etc.)
- Reducir el volumen y minimizar el impacto de los residuos generados y/o posibles vertidos.
- Reutilizar y/o recuperar en lo posible los materiales utilizados y los residuos generados, tras una segregación, caracterización y tratamiento adecuado.

Se ha diseñado cada grupo de experimentos pensando siempre en las 3 R's: **Research, Reduce** (reducir en lo posible recursos y residuos) **and Reuse** (reutilizar en lo posible recursos y residuos).

1.4. Diagrama de fases del proyecto

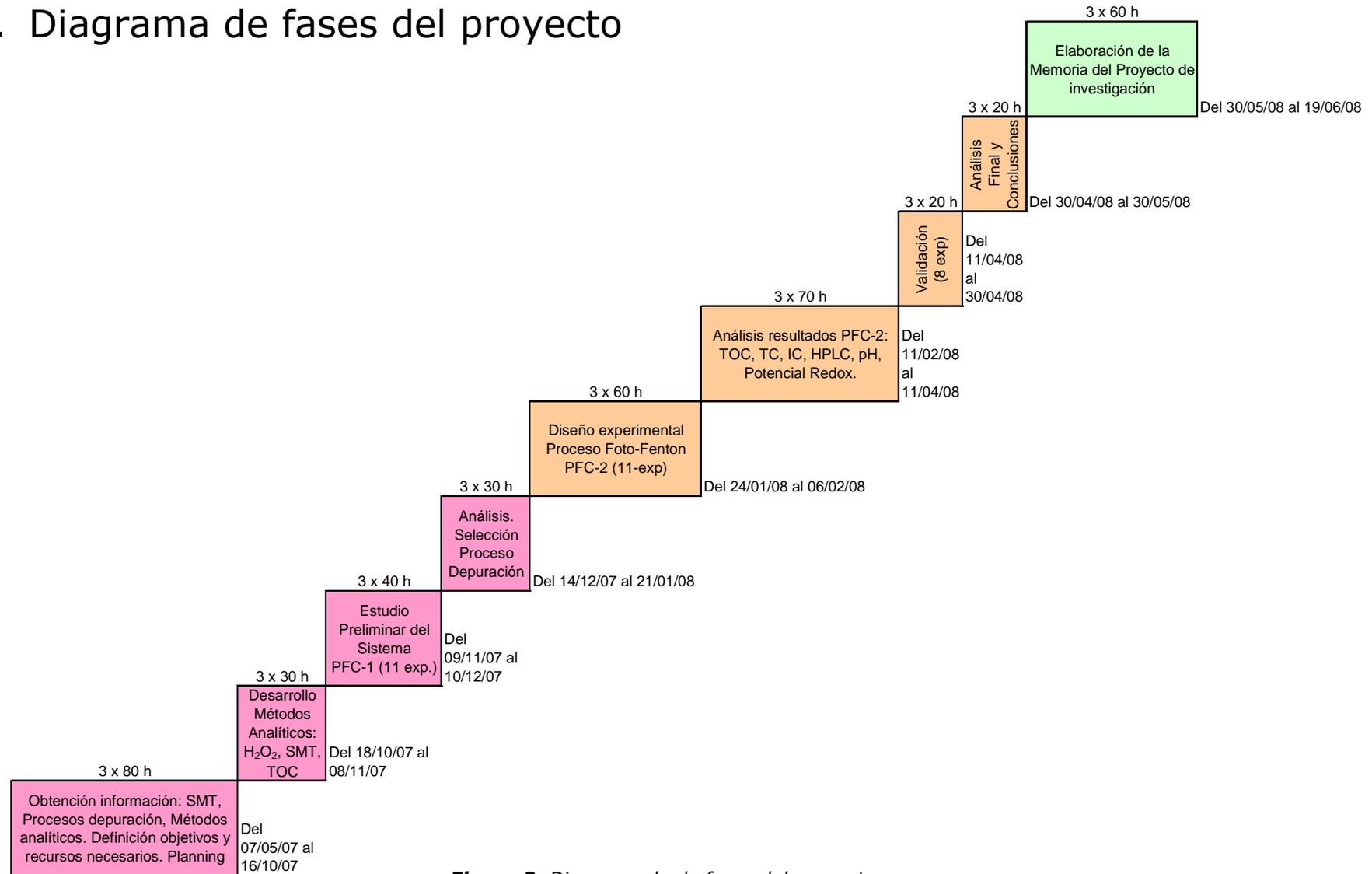


Figura 2. Diagrama de de fases del proyecto

1.5. Interés del estudio

En la actualidad se plantean una serie de graves problemas medioambientales que tendremos en un futuro próximo. La causa de estos problemas radica en el uso abusivo de los recursos naturales por parte de países industrializados, creciendo y produciendo de forma insostenible para mantener y aumentar nuestros actuales niveles de bienestar.

Estos problemas son principalmente la previsión de una escasez de petróleo, la previsión de un cambio climático y la **previsión de una escasez de agua potable**.

En el caso del agua se puede considerar que se trata de **un recurso vital en peligro, indispensable para los seres vivos**.

De la cantidad total de agua existente en la tierra – en los océanos, lagos, ríos, regiones polares, glaciares y subterráneas, así como en la biosfera y la atmósfera – **tan sólo el 1% es potable**. Por otra parte, problemas sanitarios y enfermedades asociadas al agua afectan a comunidades enteras. El 80% de las enfermedades que azotan a los países en vía de desarrollo es ocasionado por un abastecimiento de agua deficiente.

Este creciente problema exige un control riguroso de la contaminación y una legislación cada vez más estricta. Como respuesta a ello y dada la incapacidad de los métodos convencionales para eliminar de forma eficaz muchos de los contaminantes existentes, en los últimos años se ha realizado una intensa búsqueda de nuevas y eficientes tecnologías de tratamiento de aguas.

La presión social para que se haga un uso más racional del recurso hídrico es cada vez mayor y el desarrollo de tecnologías apropiadas de tratamiento de aguas es cada vez más urgente.

Los tratamientos de depuración aplicados a los diferentes tipos de efluentes de aguas residuales deben garantizar o bien la eliminación (tratamientos destructivos) o bien la recuperación (tratamientos no destructivos) de los contaminantes hasta alcanzar los estrictos niveles autorizados por la legislación. Los niveles permitidos en los vertidos dependen del tipo de contaminante en cuestión.

En general, la recuperación o eliminación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas necesita de uno o varias técnicas de tratamiento.

Entre las técnicas no destructivas tenemos por ejemplo: la clarificación (coagulación + floculación + sedimentación), la adsorción, la extracción líquido-líquido, la destilación, la ósmosis inversa y la ultra-filtración. La destilación, la extracción líquido-líquido y la adsorción son las técnicas ideales para la recuperación de los contaminantes.

Las técnicas destructivas con las que se elimina el contaminante engloban a todas las técnicas oxidativas: incineración, oxidación húmeda con aire (WAO), oxidación húmeda supercrítica (mediante altas presiones y temperaturas), oxidación electroquímica, oxidación fotoquímica, oxidación química (mediante los oxidantes convencionales), oxidación biológica (mediante bacterias) y los procesos de oxidación avanzada (POA's).

La elección de uno u otro método de tratamiento o combinación de ellos depende del tipo de contaminante, de su concentración y del coste económico del proceso.

Así pues, a parte de los tratamientos físico químicos convencionales y tratamientos biológicos para la depuración de aguas residuales, se aplican también tratamientos específicos de oxidación en función de la carga contaminante. Con estos tratamientos destructivos de oxidación se pretende transformar los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos, dióxido de carbono y agua.

Los Procesos de Oxidación Avanzada son una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias tóxicas, difícilmente biodegradables y también para la eliminación de bacterias nocivas en aguas destinadas al consumo humano.

El tipo de tratamiento destructivo de oxidación está en función de la carga contaminante existente en el agua y el coste económico del proceso. De esta forma si el nivel de DQO es de 200 g/L o mayor se prefiere emplear la incineración. Si el nivel de DQO se encuentra entre los 20 y los 200 g/L se prefieren emplear métodos de oxidación húmeda (WAO) y si el nivel de DQO es de alrededor de los 5 g/L y el contaminante es tóxico y no biodegradable los métodos más adecuados son los procesos o tratamientos de oxidación avanzada (POA ó TOA).

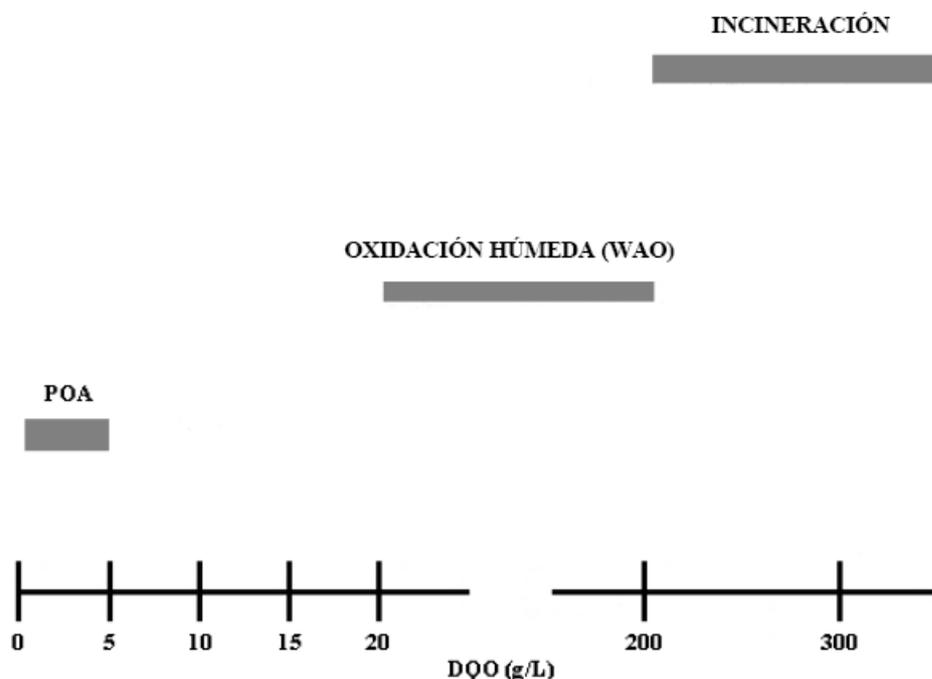


Figura 3. Tipos de tratamientos en función de la DQO.

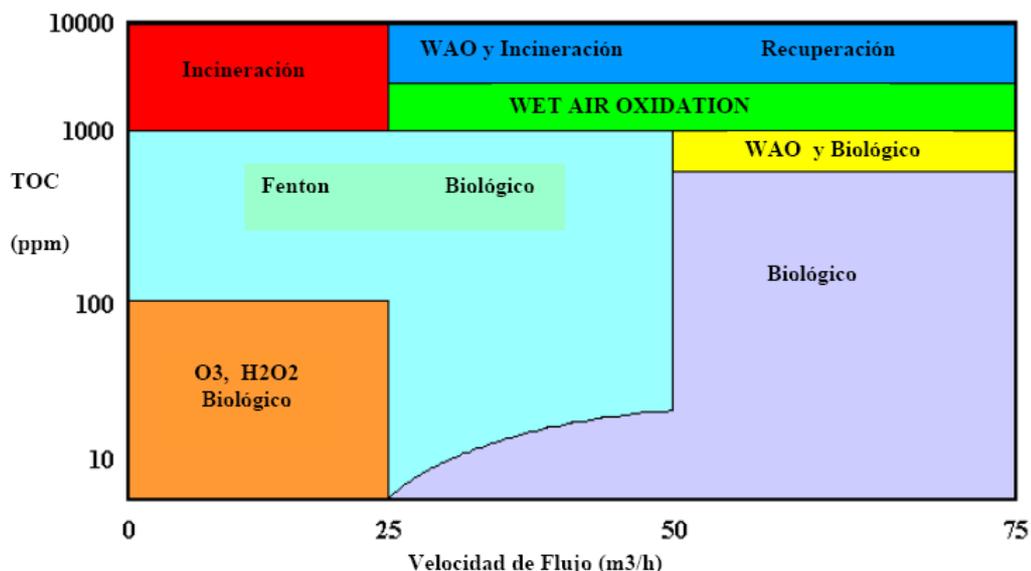


Figura 4. Tipos de tratamientos en función del TOC y de la velocidad de flujo.

En estudios recientes del río Llobregat, realizados por el Departamento de Química Ambiental, IIQAB-CSIC de Barcelona y La Agencia Catalana del Agua se han llevado a cabo análisis de fármacos, detectando por ejemplo, en la EDAR de RUBÍ: 100 ppm de ácido Clofibrico, 50 ppm de ácido acetilsalicílico y más de 1200 ppm de diclofenaco. Los fármacos, entre los que está el antibiótico Sulfametazina (SMT), objeto de nuestro proyecto, se consideran contaminantes orgánicos emergentes en el medio ambiente acuático y originan una preocupación por las posibles consecuencias.

La Sulfametazina es un antibiótico de uso veterinario aplicado sobretodo al ganado porcino y Cataluña tiene un volumen elevado de explotaciones de ganado porcino (más de mil explotaciones altamente productivas).

1.6. Sulfametazina

1.6.1. Uso de la sulfametazina

La sulfametazina es un antimicrobiano, empleado actualmente como quimioterapéutico en veterinaria, que pertenece a la familia de las sulfamidas. Esta familia de compuestos presentan un espectro de acción amplio, afectando a distintos microorganismos: bacterias Gram positivas, Gram negativas, clamidias y algunos protozoos. **Las características farmacocinéticas de la SMT** en rumiantes permiten su administración por distintas vías con una buena biodisponibilidad, una buena distribución tisular y una prolongada permanencia en el organismo que **le hacen apta para el tratamiento de afecciones del aparato respiratorio, urinario, gastrointestinal y sistema nervioso central.**

1.6.2. Descubrimiento y evolución histórica de los fármacos sulfa

Entre 1909 y 1935, Ehrlich y otros investigadores probaron decenas de miles de compuestos químicos, incluidos muchos colorantes, en busca de sustancias químicas que fueran tóxicas para los microorganismos infecciosos, pero inocuas para los humanos (denominadas balas mágicas).

Sin embargo, se encontraron muy pocos compuestos que tuvieran algún efecto prometedor. Entonces, en 1935, sucedió algo asombroso: la hija de Gerhard Domagk, un doctor empleado por un fabricante alemán de colorantes, contrajo una infección estreptocócica debido a un alfiler. Cuando su hija estaba a punto de morir, Domagk decidió darle una dosis oral de un colorante llamado Prontosil, 4'-sulfamida-2,4-diamino-azobenzol, sintetizado en 1932 por Mieztsh y Klarer. Este colorante era un producto creado en la compañía de Domagk (I.G. Farbenindustrie), y con pruebas en ratones se había demostrado que el compuesto inhibía el crecimiento de los estreptococos. La niña se recuperó en poco tiempo. El riesgo que tomó Domagk no sólo salvó la vida de su hija, sino que también inició una fase nueva y espectacularmente productiva de la quimioterapia moderna.

Un año más tarde, en 1936. Ernest Founeau, del Instituto Pasteur en París, demostró que el Prontosil se degradaba en el cuerpo humano para producir una sulfanilamida: p-aminobenzenosulfanilamida, y que esta última era el agente activo real contra los estreptococos.

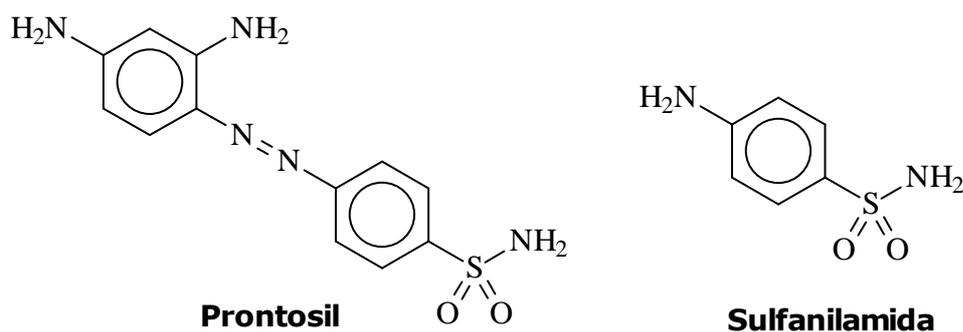


Figura 5. Primeras sulfamidas descubiertas.

El anuncio de los resultados de Formeau puso en movimiento la búsqueda de otros compuestos químicos (relacionados con la sulfanilamida) que pudieran tener efectos quimioterapéuticos aún mejores. Se intentaron miles de variaciones químicas sobre el tema de la sulfanilamida; se modificó la estructura de esta sustancia en casi todas las formas imaginables.

Los mejores resultados terapéuticos se obtuvieron a partir de compuestos en los cuales se reemplazaba un hidrógeno del grupo sulfanilamida (-SO₂NH₂) con algún otro sustituyente, por lo general, una amina heterocíclica. La sulfanilamida por sí misma era demasiado tóxica para el uso general pero entre las variaciones más prometedoras se encontraban los compuestos siguientes:

Sulfapiridina, Sulfadiazina, Sufametoxazol, Sufatiazol, Succinilsulfatiazol, Sulfacetamida, Sulfaquinoxalina, Sulfadimetoxina, Sulfisoxazol, etc.

Las combinaciones sulfamido-pirimidínicas muy valiosas para el tratamiento de las neumonías e incluso de las infecciones gonocócicas.

En 1938 se demostró que la sulfapiridina era efectiva contra la neumonía. (Antes de esta época las epidemias de neumonía causaban la muerte a decenas de miles de personas). En 1941, se usó por primera vez con excelentes resultados la sulfacetamida, para el tratamiento de infecciones del tracto urinario. El succinoilsulfatiazol y el compuesto relacionado ftalisulfatiazol se emplean desde 1942 como agentes químicos terapéuticos contra las infecciones del tracto gastrointestinal. (Ambos compuestos se hidrolizan internamente con lentitud a sulfatiazol). El sulfatiazol salvó la vida a incontables soldados heridos durante la segunda guerra mundial.

En medicina veterinaria se documentó, en el año 1937-38, el uso eficaz contra mastitis en vacas y artritis en potrillo.

Con el transcurso de los años y debido a su amplia utilización a nivel mundial (usadas en clínica por al menos 50 años), el problema de aparición de resistencia bacteriana ha sido creciente. Esto condujo al hecho de limitar su indicación como único agente terapéutico y que la aplicación en combinación con diaminopirimidinas (lo que se conoce comúnmente como sulfamidas potenciadas) sea en la actualidad la forma más común de utilización.

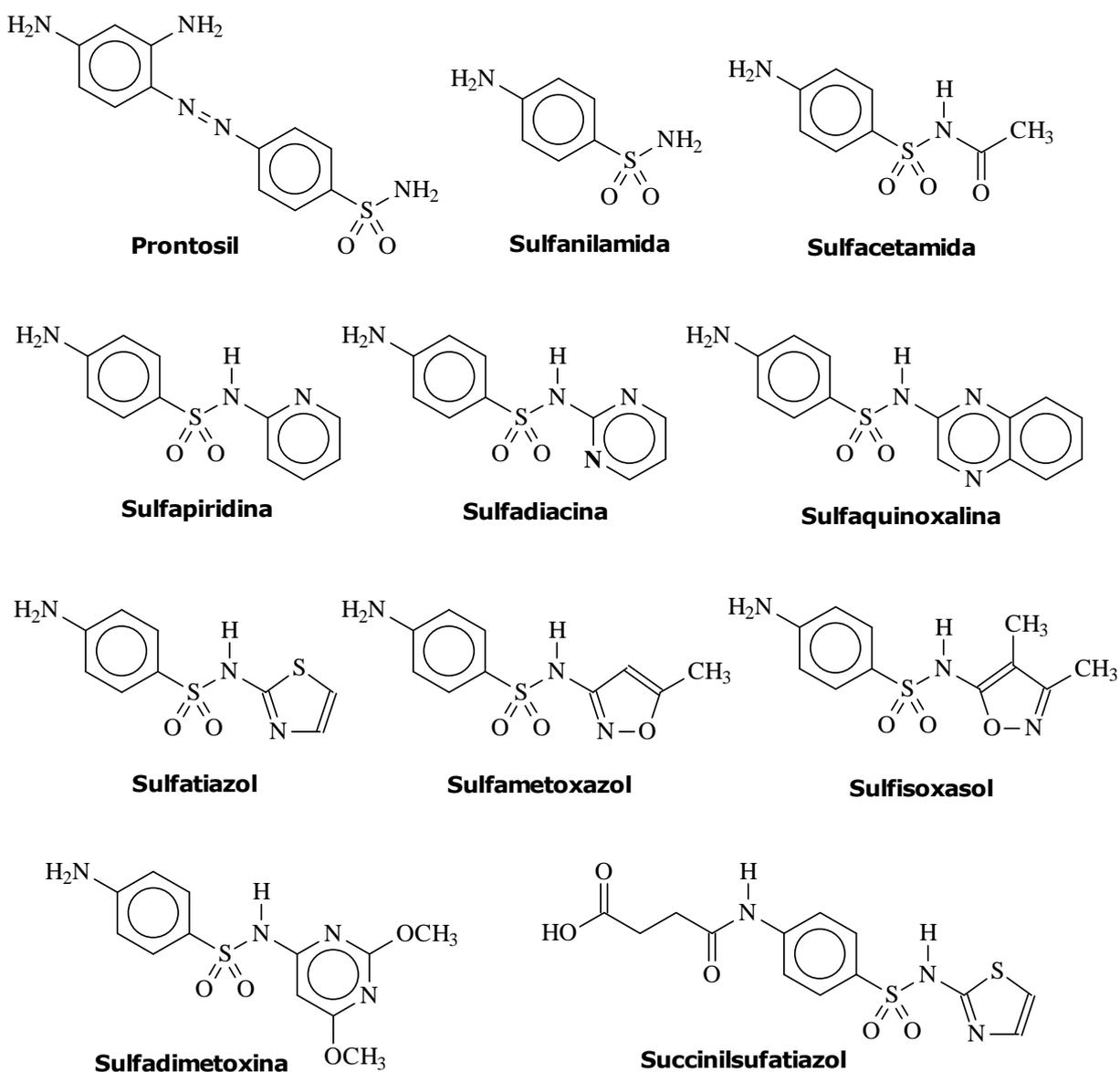


Figura 6. Fórmulas estructurales de diferentes sulfamidas de interés.

1.6.3. Propiedades Físico-Químicas de la sulfamidas

Todas las sulfamidas son compuestos sintéticos derivados de la sulfanilamida (para-aminobenceno sulfonamida) que fue la primera en descubrirse actividad antimicrobiana. Poseen dos átomos de nitrógeno (N), el N4 o amínico y el N1 o amídico, y las distintas sulfamidas se diferencian entre sí en el radical (R) unido al grupo amido en N1 (-2NHR) y a veces en el sustituyente del grupo amino en N4 (NH₂). Casi todas las actuales sulfamidas derivan de sustituciones en el N1 ya que las realizadas en el N4 tienen generalmente menor actividad antibacteriana.

Las sustituciones en el grupo amido originan efectos variables en la actividad antibacteriana de la molécula. El grupo amido no es esencial en sí, lo importante es que el azufre esté unido directamente al anillo de benceno. El grupo amino es esencial y puede sustituirse solamente por radicales que se transformen in vivo en un grupo amino libre. Si bien las diversas sustituciones químicas originan sulfamidas con características físicas, químicas y farmacocinéticas particulares, en general las propiedades antibacterianas son similares para todos los compuestos del grupo.

Químicamente son cristales blancos relativamente insolubles en agua, teniendo un amplio rango de valores de pKa. **Son ácidos débiles**, con diferentes pesos moleculares: sulfanilamida (172,2), sulfadiazina (250,3), sulfametoxazol (253,3), sulfamerazina (264,3), sulfatroxazol (267,3), sulfadimidina (278,3), sulfametazina (278,32) y sulfadimetoxina (310,3).

El **hidrógeno** unido al nitrógeno del grupo sulfanilamida ($-\text{SO}_2\text{NH}-$) tiene carácter ácido por efecto del grupo sulfonilo ($-\text{SO}_2-$), que es muy fuerte atrayendo electrones. Por lo tanto en medio básico se forma la sal correspondiente, solubilizándose en agua. Esta característica se utiliza en la prueba Hinsberg para determinar si una amina es primaria, secundaria o terciaria.

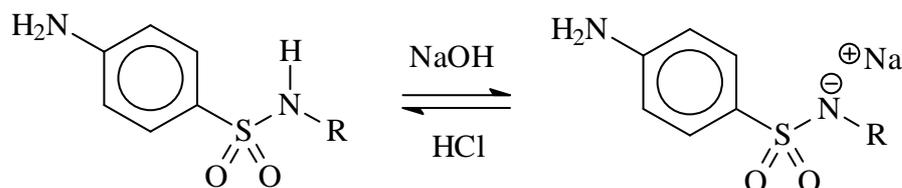


Figura 7. Caracter ácido del hidrógeno del grupo sulfanilamida N-sustituida.

Su solubilidad es mayor en medios alcalinos que a pH neutros y ácidos. La solubilidad aumenta en medios con sales sódicas. En los líquidos biológicos con un pH menor que su pKa predomina la forma no ionizada, siendo esta fracción la que difunde a través de las membranas celulares y penetra las barreras biológicas.

Existen preparados parenterales para ser administrados mediante inyección intravenosa, aunque algunas soluciones tiene un pH entre 9 y 10, por lo que se debe tener cuidado de extravasación. En general son insolubles en agua y tienden a cristalizar en un pH ácido de la orina -in vivo-, especialmente en casos de sobre dosificación, animales deshidratados, acidosis o por dosis grandes y prolongadas. Para minimizar la acción de cristalización in vivo y obtener altos niveles de concentración en sangre y orina, a menudo se combinan varias de ellas. Esto es debido a que no se afectan significativamente la solubilidad de cada una (ley de solubilidad independiente), siendo por lo tanto de suma importancia clínica. Ciertas moléculas de éstas se han desarrollado para que sean poco solubles como el ftalilsulfatiazol, lo que condiciona una lenta absorción y una indicación específica por la vía oral, para el tratamiento de infecciones intestinales.

Las sulfamidas forman sales en soluciones de ácidos fuertes o en soluciones básicas. El pKa para las de interés terapéutico tiene amplia variación como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 1. Valores de pKa de distintas sulfamidas.

Compuesto	pKa
Sulfanilamida	10,4
Sulfamerazina	7,1
Sulfametazina	7,59
Sulfadiazina	6,4
Sulfadoxina	6,1
Sulfametoxazole	6,0
Sulfadimetoxina	6,0
Sulfacloropiridacina	6,0
Sulfaquinoxalina	5,5
Sulfametazol	5,45
Sulfatiazol	7,1
Sulfisoxasol	4,7

1.6.4. Mecanismo de acción de las sulfamidas

El mecanismo de acción de las sulfamidas es de tipo bacteriostático cuando se utilizan solas e implica interferencia metabólica en los microorganismos susceptibles, comportándose como inhibidores metabólicos o antimetabolitos, al impedir la síntesis de ácido fólico. De esta manera, al inhibirse su formación, se altera la síntesis de ácidos nucleicos, de proteínas y los mecanismos de replicación microbiana.

Las sulfamidas y el ácido paraaminobenzoico (PABA) tienen estructuras químicas semejantes lo que permite a las sulfamidas desplazar al mismo en la vía de producción del ácido fólico.

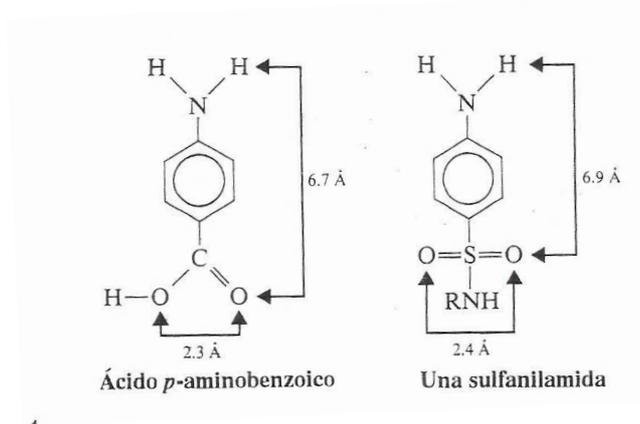


Figura 8. Ácido PABA y sulfanilamida. Semejanza estructural.

La sulfanilamidas y todas las sulfamidas inhiben la biosíntesis de ácido fólico sustituyendo el PABA. La misma síntesis puede ser restituida por la agregación de grandes cantidades -en el sistema- de PABA. Este mecanismo de inhibición en las células de los mamíferos no es válido, ya que las mismas utilizan el ácido fólico preformado obtenido de la dieta y no tienen la dihidropteroato sintetasa. En cambio las bacterias no poseen un sistema de transporte del ácido fólico. Las sulfamidas tienen a su vez un pequeño efecto en aquellos organismos microbianos que, como las células de los mamíferos pueden utilizar el ácido fólico preformado.

La conversión de una molécula de sulfamida no absorbible se realiza bloqueando el N4. Con ello se bloquea también, inicialmente, su actividad terapéutica hasta que la hidrólisis producida por las bacterias del intestino liberan dicho N4 y con ello la sulfamida recupera su actividad. La importancia de este proceso reside en el hecho de que esta liberación del N4 se realiza en la zona del intestino en la que se hallan, generalmente, los microorganismos patógenos (coccidios, colibacilos) pero en la que ya no se produce absorción medicamentosa, con lo que se cumple el objetivo de incrementar la eficacia al mantener una elevada concentración de dicho fármaco en el tracto digestivo.

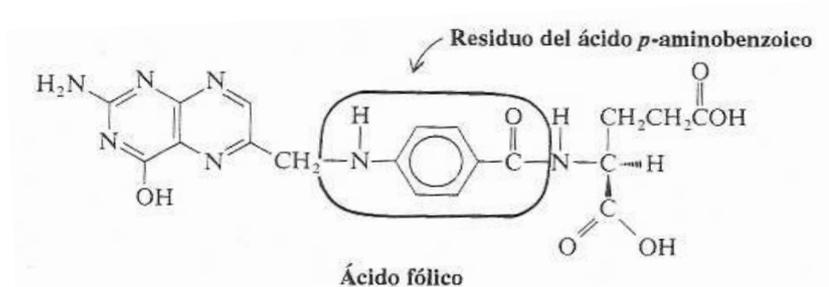


Figura 9. Ácido fólico (con ácido PABA, con sulfanilamida se inhibe la síntesis).

1.6.5. Propiedades Físico-Químicas de la Sulfametazina

Nombre:	Sulfametazina
Nombre sistemático:	4-amino-N-(4,6-dimetil-2-pirimidinil) Bencenosulfonamida.
Número CAS:	57-68-1
Fórmula molecular:	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
Peso molecular:	278, 32 g/mol
Composición centesimal:	C 52 %; H 5 %; N 20 %; O 11,5%; S:11,5%

Fórmulas estructurales:

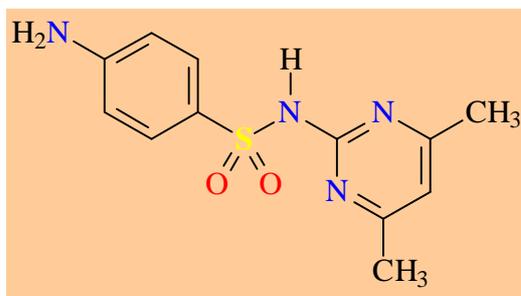


Figura 10a. Forma estructural convencional.

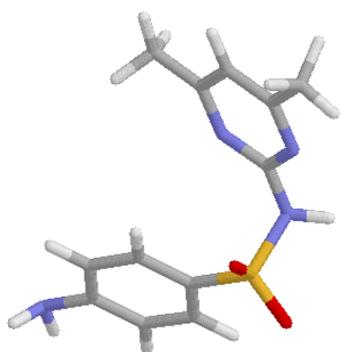


Figura 10b. Forma estructural por representación con barras.

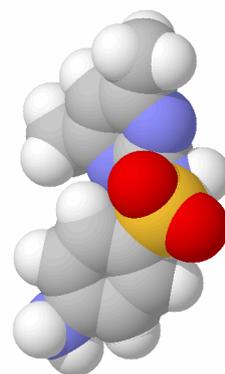


Figura 10c. Forma estructural por representación con bolas.

Propiedades físicas:

Tabla 2. Propiedades físicas de la sulfametazina.

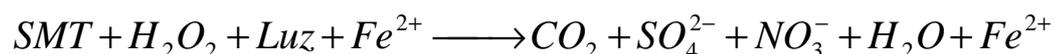
Propiedades físicas	Valor
Punto de fusión	198,5 °C
pKa	7,59
Solubilidad en agua	1500 mg/L a 29 °C
Presión de vapor	8,6 E-09 mmHg a 25 °C
Cte. de Henry	3,05 E-13 atm·m ³ /mol a 25 °C

Tabla 3. Ensayos de toxicidad de la sulfametazina.

Organismo	Tipo de Test	Ruta	Dosis
Ratón	LD50	intraperitoneal	1060 mg/kg
Ratón	LD50	intravenosa	1776 mg/kg
Ratón	LD50	oral	50000 mg/kg
Ratón	LD50	subcutánea	1440 mg/kg
Conejo	LD50	intravenosa	2450 mg/kg
Rata	LD50	subcutánea	2000 mg/kg

Degradación SMT y límites de vertidos aplicables

Una oxidación completa por el proceso Foto-Fenton degradaría la SMT en los siguientes compuestos:



Sin embargo, una oxidación incompleta daría los siguientes compuestos:



A continuación se indican los límites generales establecidos por la legislación vigente en lo relacionado a vertidos de aguas residuales al alcantarillado. Los límites específicos de los parámetros pueden verse aún más restringidos según los reglamentos de cada Ayuntamiento.

Tabla 4. Límites de vertido para aguas residuales.

PARÁMETRO	VALORES LÍMITE
Temperatura	40 °C
pH	6-10
D.Q.O.	1500 mg / L O ₂
Conductividad a 20 °C	6000 microS / cm
Índice de fenoles	2 mg / L
Sulfatos	1000 mg / L
Nitratos	50 mg / L
Nitrógeno orgánico y amoniacal ^[1]	700 mg / L
Amonio	50 mg / L
Hierro	5 mg / L
Materias inhibitoras (MI)	25 Equitox / m ³

^[1] Nitrógeno amoniacal + orgánico determinado mediante método Kjeldalh.

Espectro UV-Visible

La Sulfametazina presenta una banda de absorción característica a 260 nm. Esta propiedad permitiría realizar un seguimiento de la degradación del compuesto en el transcurso de la reacción mediante un espectrofotómetro UV-Visible si no se producen interferencias por posibles compuestos de degradación que absorban en la misma banda de frecuencia.

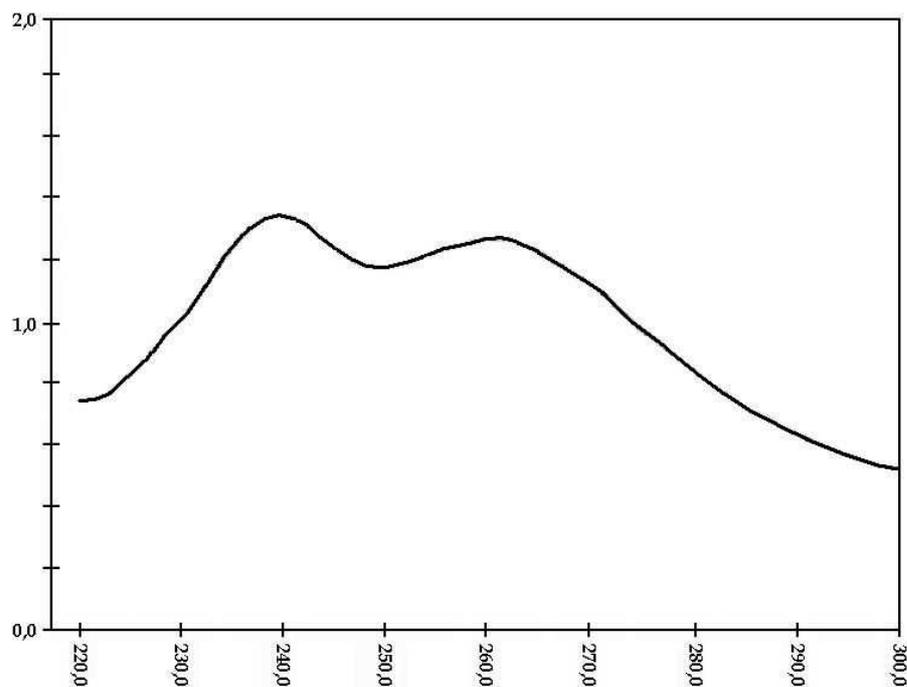


Figura 11: Barrido espectral UV-visible de SMT.

Espectro de masas:

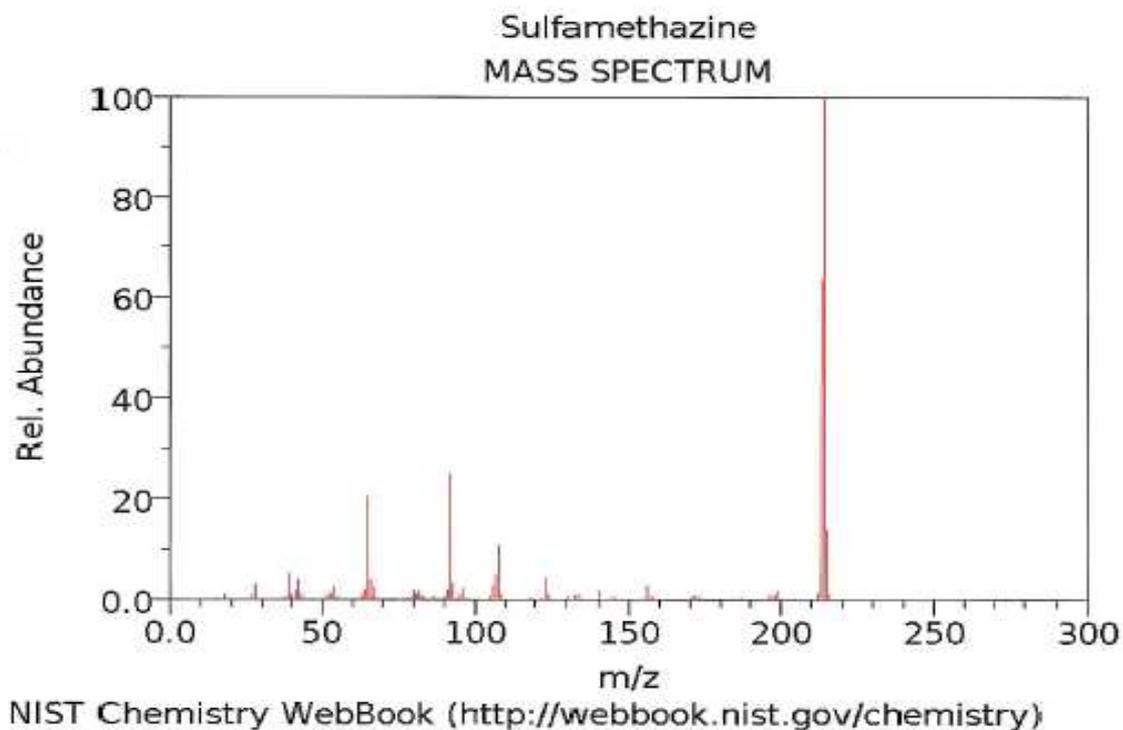


Figura 12. Espectro de masas de la sulfatemazina.

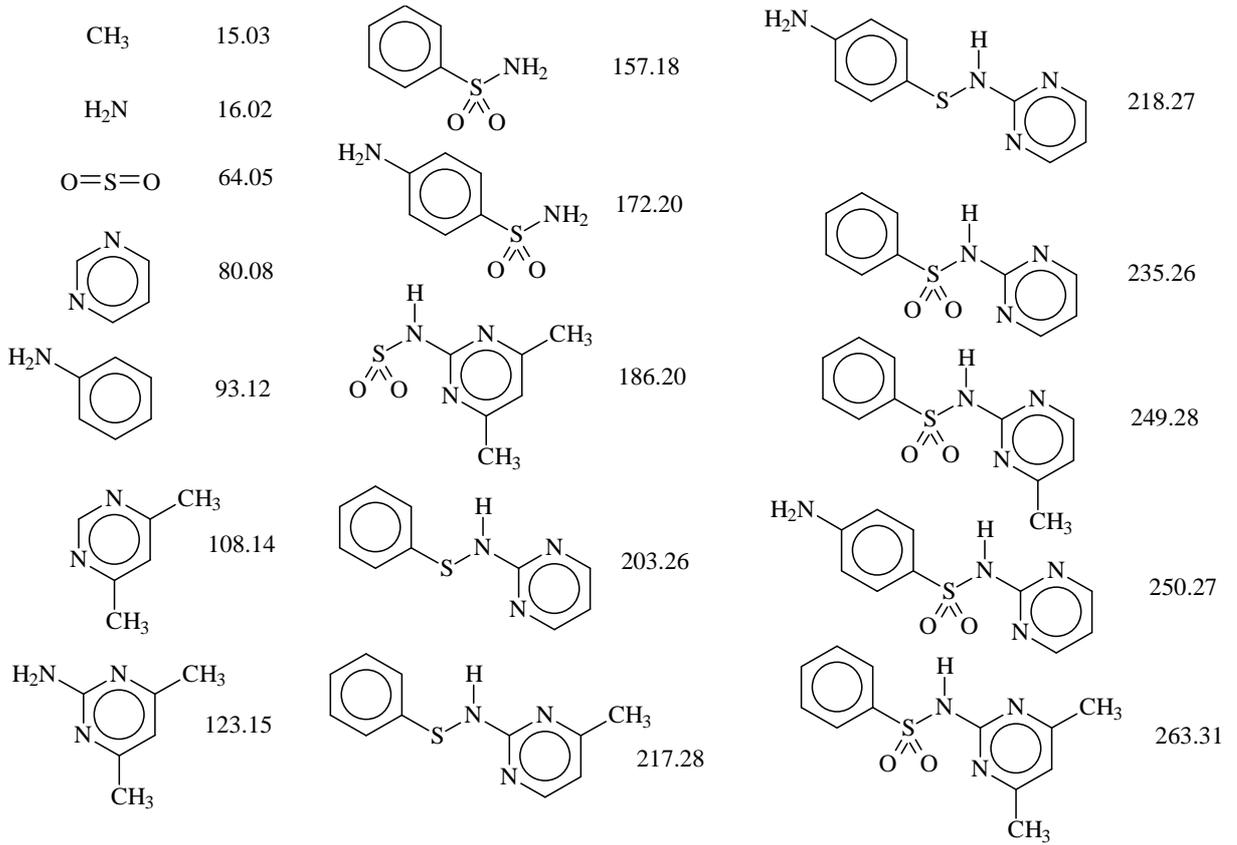


Figura 13. Posibles defragmentaciones de la SMT según espectro de masas.

Cromatogramas HPLC

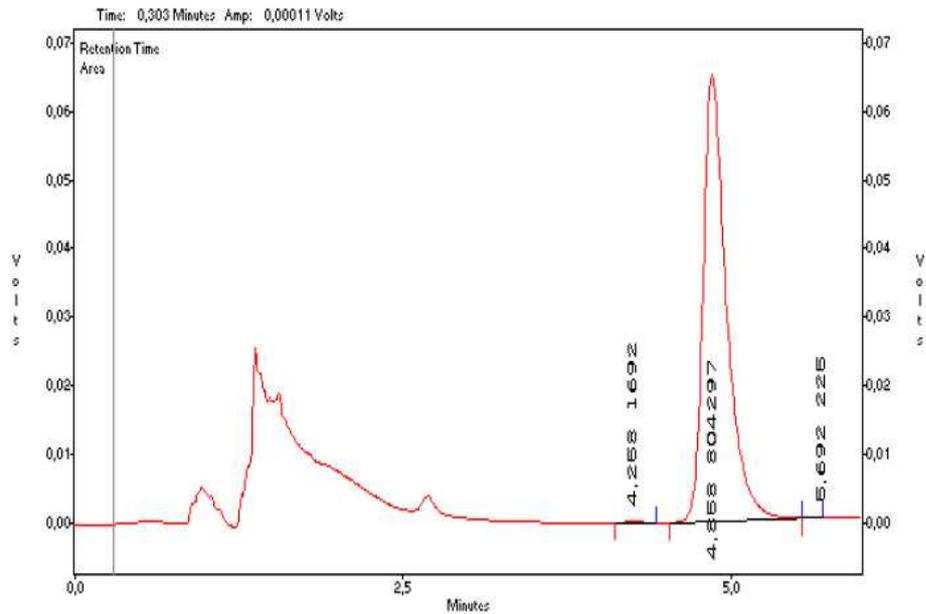


Figura 14. Cromatograma de una solución de 20 µg/ml de sulfametazina sódica en metanol.

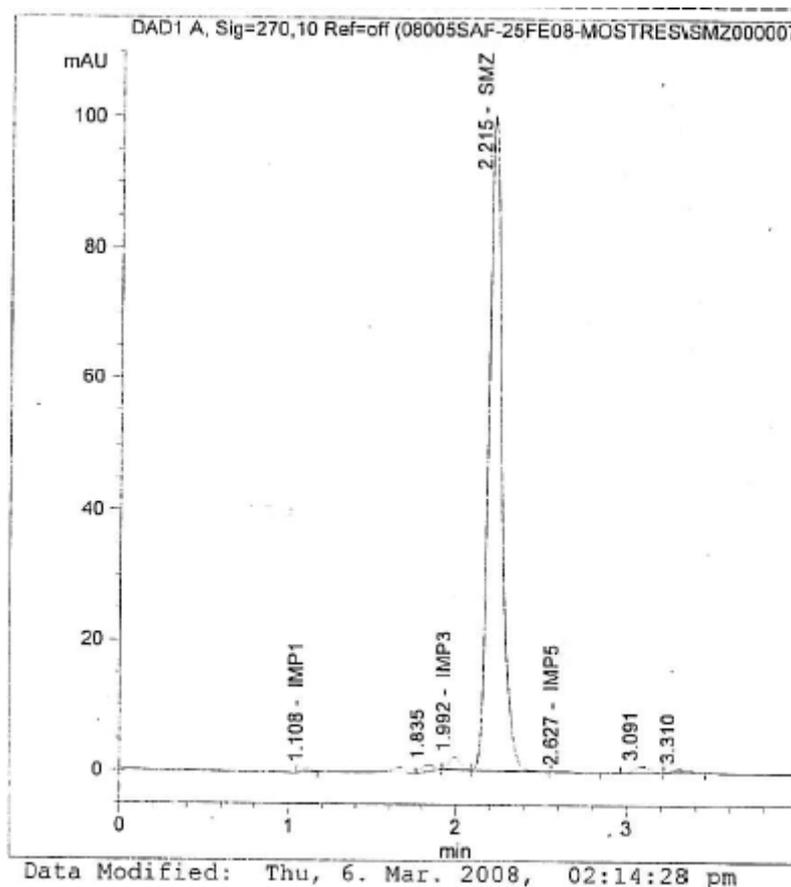


Figura 15. Cromatograma de una muestra de SMT a 270nm

1.7. Procesos de oxidación avanzados (POA's)

Los procesos de oxidación avanzados (POA's) pueden definirse como procesos que implican la formación de especies químicas llamadas radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que tienen un alto potencial de oxidación. Este mecanismo es el que los diferencia de los procesos convencionales de oxidación química.

Tabla 5. Potenciales de oxidación de distintas especies químicas.

Especie Química	Potencial de oxidación E^0 (V, 25 °C)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Oxígeno atómico (O)	2,42

Ozono (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1,78
Radical perhidroxilo (HO ₂ •)	1,70
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09
Yodo (I ₂)	0,54

Los radicales hidroxilo (•OH) son más fuertes que otros oxidantes tradicionales, como el ozono, el agua oxigenada, el dióxido de cloro y el cloro. Estos radicales son capaces de oxidar o degradar casi la totalidad de compuestos orgánicos existentes. En el caso de los microorganismos, estos radicales atacan la doble capa bilipídica que conforma la pared externa de la célula, reacciones de peroxidación lipídica, que son letales para ellos.

Los radicales hidroxilo (•OH) se pueden formar a partir del oxígeno, del peróxido de hidrógeno e incluso solo a partir del agua. Una vez formado el radical hidroxilo, cuando reacciona se reduce a agua.

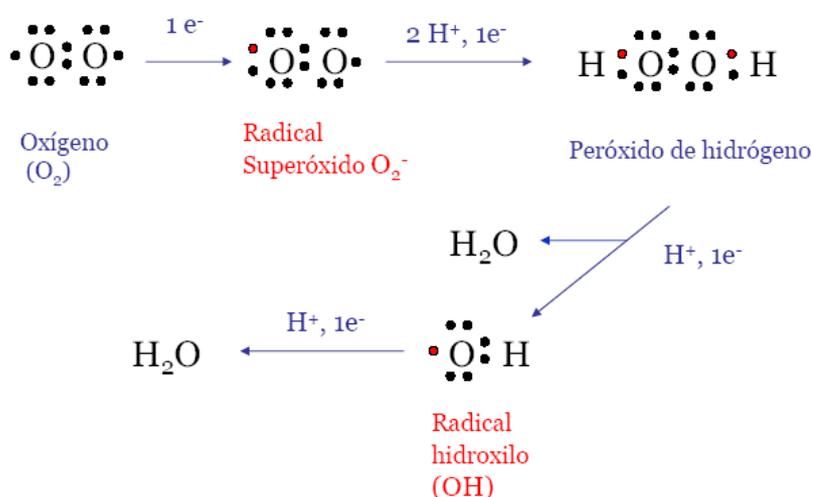
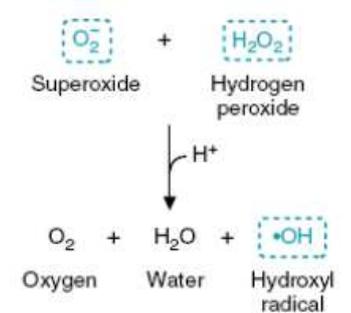
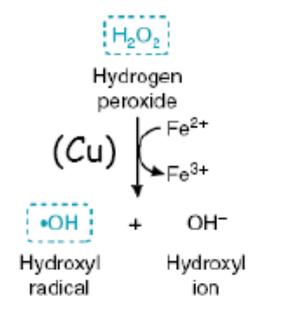
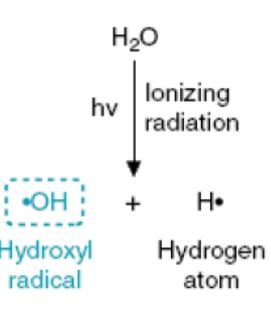


Figura 16. Proceso de formación del radical hidroxilo.

Tabla 6. Vías de formación del radical hidroxilo.

Reacción Haber-Weiss	Reacción Fenton	Radiaciones ionizantes
 <p>Superoxide + Hydrogen peroxide $\xrightarrow{H^+}$ Oxygen + Water + Hydroxyl radical</p>	 <p>Hydrogen peroxide $\xrightarrow{(Cu) Fe^{2+}}$ Hydroxyl radical + Hydroxyl ion</p>	 <p>H₂O $\xrightarrow{h\nu \text{ Ionizing radiation}}$ Hydroxyl radical + Hydrogen atom</p>

Las siguientes figuras nos permiten observar de forma visual, las diferentes especies del oxígeno, entre las que aparece el radical hidroxilo, su estado de oxidación, su estructura electrónica y su energía de Gibas.

La estructura electrónica del oxígeno hace que sea susceptible de reducciones parciales produciéndose especies reactivas de Oxígeno.

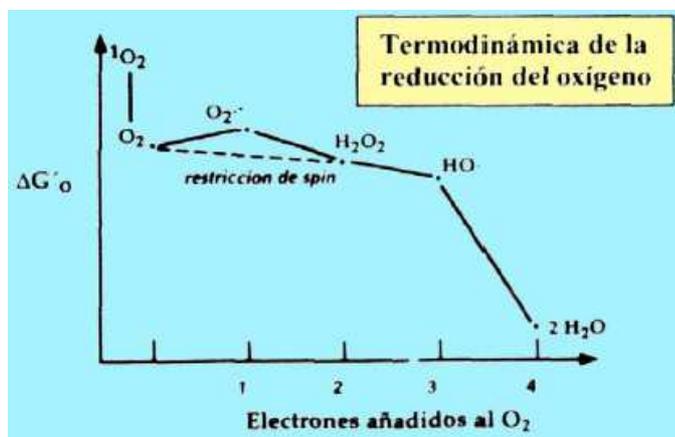


Figura 17. Termodinámica de la reducción del oxígeno.

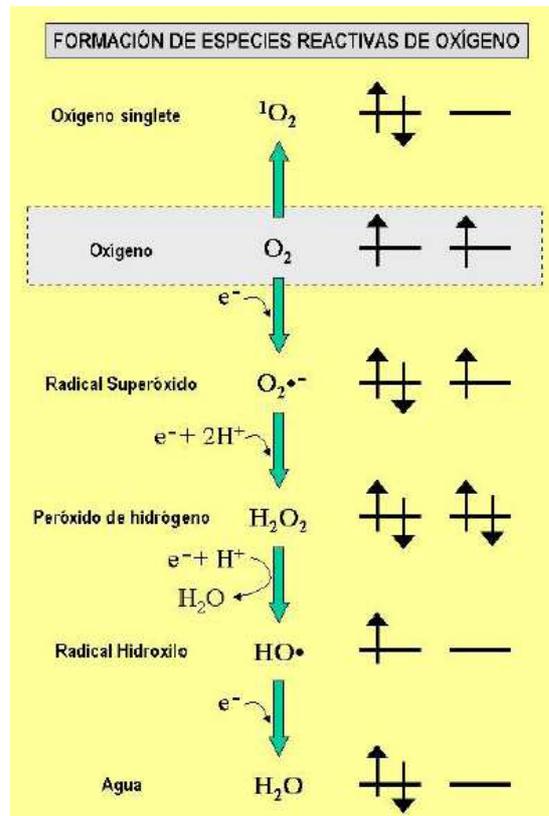


Figura 18. Formación de especies reactivas de oxígeno.

1.7.1. Clasificación de los POA's

Dentro de los POA's se encuentran procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Como procesos fotoquímicos podemos destacar: Ozono/UV, H₂O₂/UV, Foto-Fenton, foto catálisis heterogénea y homogénea. Como procesos no fotoquímicos podemos destacar: Fenton, Ozono/H₂O₂, ultrasonido, tratamientos electroquímicos y radiólisis.

Una de las razones que han hecho que los POA's sean objeto de un interés cada vez mayor, es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de fotones, con el consiguiente ahorro energético y las ventajas medioambientales que ello supone. Por lo tanto tienen una mayor interés los POA's fotoquímicos.

Tabla 7. Clasificación de procesos ó tecnologías de oxidación avanzados.

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS
• Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	• Foto-Fenton y relacionados
• Ozonización con H_2O_2 ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	• Fotocatálisis heterogénea
• Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	• Fotocatálisis homogénea
• Oxidación electroquímica, electroFenton	• Procesos fotoquímicos
• Radiólisis γ y haces de electrones	• Fotólisis del agua en el UV de vacío
• Plasma no térmico	• UV/peróxido de hidrógeno
• Descarga electro hidráulica - ultrasonido	• UV/ O_3

1.7.2. Ventajas e inconvenientes de los POA's

Ventajas de los POA's:

- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción del contaminante). En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados como el cloro por pre-tratamientos de desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

Ventajas de los POA's fotoquímicos:

- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos los sistemas de tratamiento.
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.
- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con HO•. La destrucción de compuestos orgánicos clorados tales como trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles mediante el uso de irradiación de 254 nm se halla bien documentada en la literatura.
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar los radicales hidroxilo (HO•).

Inconvenientes de los POA's:

- Una importante desventaja que presentan los POA's es que sus costos operacionales son relativamente altos comparados con los de los tratamientos biológicos convencionales.

Sin embargo, su utilización como etapa de pretratamiento para el aumento de la biodegradabilidad de las aguas residuales que contienen compuestos recalcitrantes y tóxicos, puede ser justificada si los productos intermediarios resultantes son fácilmente degradados por microorganismos en un tratamiento biológico. Por lo tanto, la combinación de un POA, como tratamiento preliminar, con un proceso biológico, resulta muy prometedora desde el punto de vista económico.

El objetivo principal es pues combinar los POA's con procesos biológicos para tratar diferentes tipos de aguas residuales, principalmente aquellas que provienen de la producción de saborizantes, colorantes, fármacos o pesticidas, ya que éstas se caracterizan por su dificultad para ser tratadas por métodos biológicos.

1.7.3. Fotocatálisis

Uno de los POA's más estudiados es la fotocatálisis heterogénea sobre dióxido de titanio. Se basa en la utilización de un material semiconductor como catalizador, el cual es activado por la luz para generar reacciones que pueden modificar químicamente los contaminantes, convirtiéndolos en sustancias más biodegradables o, en muchos casos, logrando la completa mineralización de los mismos.

El semiconductor más utilizado es la forma cristalina anatasa del dióxido de titanio (TiO_2), ya que, además de ser el más activo para la fotocatalisis, es un material económico, inerte y resistente a la fotocorrosión.

El modo de acción más aceptado para explicar la destrucción de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas es el representado en la siguiente figura.

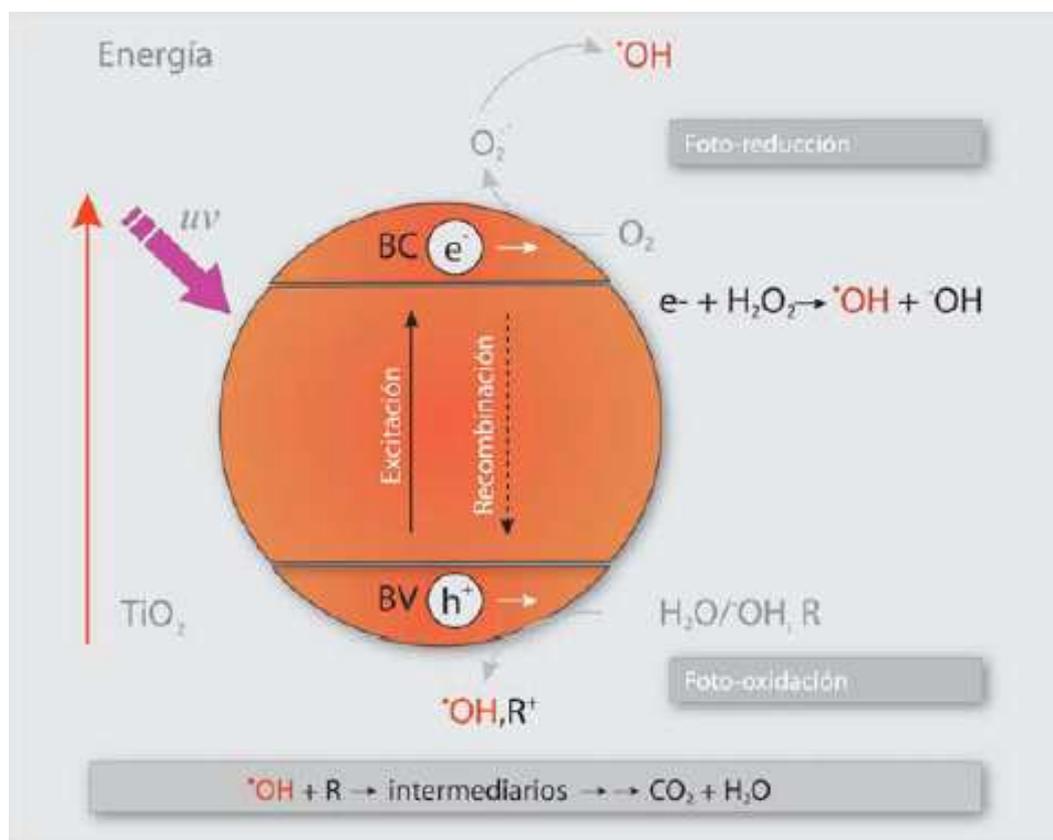


Figura 19. Esquema-resumen del proceso de fotocatalisis.

En la figura anterior se puede observar que al iluminar el TiO_2 con luz ultravioleta, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido hacia la banda de conducción (BC), dejando un "hueco" positivo en la primera. Este hueco reacciona con agua o iones hidróxido, produciendo el radical hidroxilo (•OH), que se encarga de oxidar la materia orgánica (R) o las bacterias presentes en el agua.

La banda de valencia (BV) actúa pues como un oxidante de las especies agua e hidróxido para dar los radicales hidroxilo (•OH). Además la banda de conducción (BC) actúa como un reductor del oxígeno disuelto para dar también radicales hidroxilo (•OH).

En la actualidad se está estudiando mucho este proceso por diferentes Universidades de todo el mundo y sobre todo el efecto del tamaño del catalizador, reduciéndolo a nanopartículas. Se ha comprobado que el tamaño de las partículas del catalizador es fundamental y que las propiedades del mismo material varían mucho según el tamaño de la partícula.

A continuación se representa un esquema de una planta piloto de fotocátalisis solar:

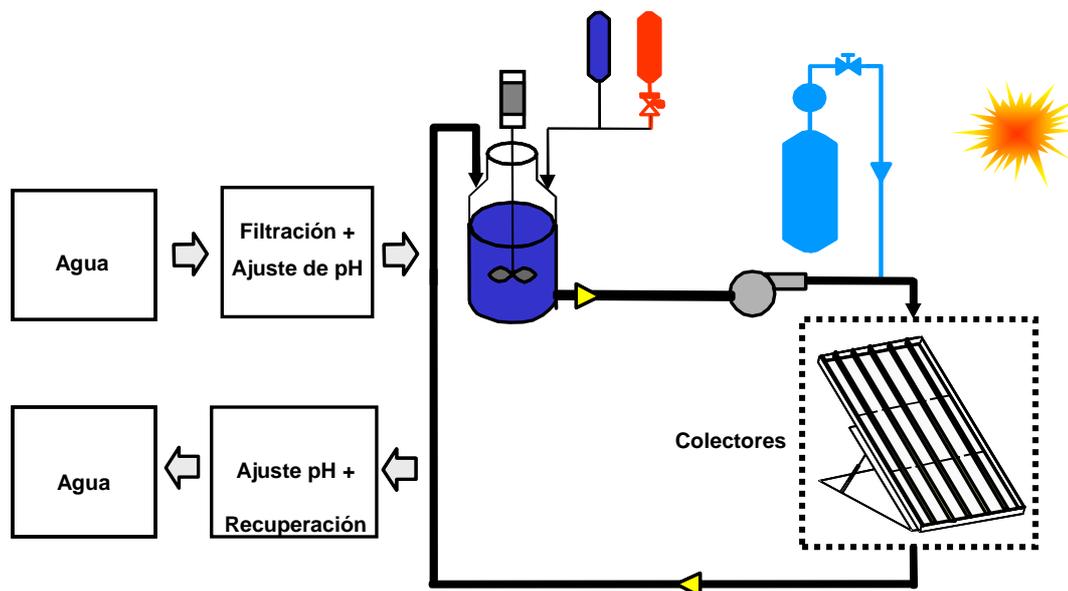


Figura 20. Esquema de una planta piloto de fotocátalisis solar.

En la Fotocatálisis el catalizador empleado es TiO_2 . De forma opcional se puede añadir un oxidante (peróxido de hidrógeno, aire, etc.) para potenciar la oxidación. Este esquema también podría representar el proceso de Foto-Fenton, salvo que en este caso el catalizador sería un compuesto de hierro y se añadiría el oxidante peróxido de hidrógeno.

1.7.4. Fenton, Fenton Like y Foto-Fenton

H.J.H Fenton descubrió en 1894 que varios metales, entre ellos las sales de hierro, tenían la capacidad de mejorar la eficacia del oxidante peróxido de hidrógeno. A partir de este descubrimiento, el peróxido de hidrógeno catalizado con hierro se le conoce de forma general como reacción de Fenton. Sin embargo hay que distinguir entre: Fenton, Fenton Like y Foto-Fenton.

- **Fenton:** $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (su mecanismo se relaciona con la acción del Fe^{2+}).
- **Fenton Like:** $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$ (su mecanismo se relaciona con el Fe^{3+}).
- **Foto-Fenton:** $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{luz}$ (se relaciona con el Fe^{2+} y la luz).

En la oxidación de compuestos orgánicos mediante procesos Fenton se mantienen en disolución o contacto íntimo el efluente residual y los reactivos (peróxido y catalizador de hierro) durante el tiempo necesario para completar la reacción, que se lleva a cabo normalmente en medio ácido. (En medio básico no funciona porque precipita hidróxido férrico).

Existen estudios recientes patentados en los que se utiliza un polímero con capacidad quelante que encapsula el Fe^{2+} y permite trabajar a pH neutro con muy buenos resultados.

Posteriormente se neutraliza el agua con hidróxido de calcio o sosa cáustica hasta pH alcalino. De esta forma se precipitan las sales metálicas de hierro que posteriormente se separan por decantación o filtración. Otra forma de eliminar el hierro es mediante el uso de un filtro desferrizador.

Si bien el Agua Oxigenada sola puede ser utilizada satisfactoriamente como oxidante, la adición de agentes sinérgicos comporta una mejora en el proceso de oxidación. Dichos agentes pueden ser los siguientes:

- Catalizadores metálicos.
- Irradiación con luz Ultravioleta (UV).
- Ozono.
- Carbón Activo.
- O bien una combinación de los agentes anteriores.

La oxidación mediante procesos Fenton se utiliza en la actualidad para el tratamiento de efluentes y fangos industriales en los siguientes casos:

- Eliminación de compuestos orgánicos tales como fenoles, formaldehído, BTEX, pesticidas, productos químicos de la goma, etc.
- Reducción de la DQO.
- Reducción de la toxicidad.
- Aumento de la biodegradabilidad.
- Reducción del color.

A continuación se presenta una tabla de los compuestos orgánicos a los que se les ha aplicado con éxito el reactivo Fenton:

Tabla 8. compuestos orgánicos a los que se les ha aplicado con éxito el reactivo Fenton.

Ácidos	Alcoholes	Aldehídos	Aromáticos	Aminas	Otros
Cadena abierta: Fórmico Propiónico	Cadena abierta: Metanol Etanol Isopropanol tert-Butanol	Cadena abierta: Formaldehído Acetaldehído Isobutiraldehído Glioxal	Monocíclicos: Benceno Fenol 2,4-diclorofenol 4-clorofenol Hidroquinona	Cadena abierta: Dietilamina DMF n-Propilamina Propilendiamina	Éteres: THF
Monosusutituido: Láctico Málico	Cíclicos: Fenil metanol (bencílico)	Cíclicos: Benzaldehído	Policíclicos: Tolueno Xileno	Cíclicos: Anilina	Cetonas: Metil-etil-cetona Dihidroxi-cetona
Polisusutituidos: Glucónico Tartárico	Polioles: Etilen glicol Glicerol Propilendiol	Sustituidos: Tricoloro- Acetaldehido	Sustituidos: Clorobenceno Clorofenoles Trinitrotolueno p-Nitropenol	Derivados: Ácido etilen- Dinitrotetra Acético Explosivos	Varios: Antraquinona Pigmentos (mono y diazo)

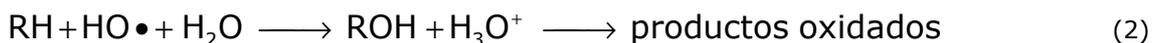
Sin embargo hay compuestos refractarios sobre los que no funciona el proceso Fenton. **La acetona es un compuesto totalmente refractario a la oxidación mediante Fenton. También son bastante refractarios los ácidos orgánicos carboxílicos.**

Mecanismos Fenton y Fenton Like

Los conocidos ensayos de Fenton de finales del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico y otros compuestos orgánicos en rangos ácidos de pH, sin necesidad de recurrir a altas presiones o temperaturas y utilizando equipamiento convencional. Más tarde, **Haber y Weiss sugirieron que se formaban radicales hidroxilo (HO•) por la reacción (1).**



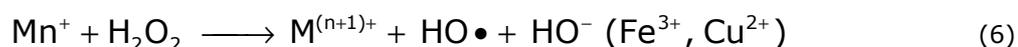
Dichos radicales oxidan la materia orgánica, reacción de interés (2). Sin embargo también pueden producirse reacciones improductivas al reaccionar los radicales hidroxilo con iones ferrosos (3), con moléculas de peróxido de hidrógeno (4) o bien con el radical HO₂• (5).



Ambos radicales, el HO• y el HO₂•, reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo.

La reacción Fenton es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectiva para la generación de radicales hidroxilo. No obstante **puede ser contraproducente tanto un exceso de iones Fe²⁺ (catalizador) como un exceso de peróxido de hidrógeno (reactivo), porque en ambos casos se favorecen las reacciones improductivas (3), (4) y (5).**

La constante de velocidad para la reacción del ión ferroso con H₂O₂ (1) es alta y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en exceso de H₂O₂ en segundos o minutos. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe²⁺ es pequeña con relación a la de Fe³⁺. Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton con exceso de H₂O₂ es esencialmente un proceso de Fe³⁺/H₂O₂. Estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe(III) ó el Cu(II) y se las conoce como reacciones tipo Fenton ó Fenton Like:



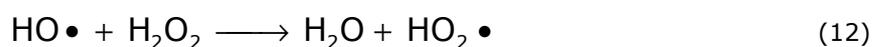
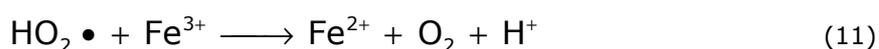
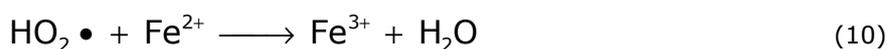
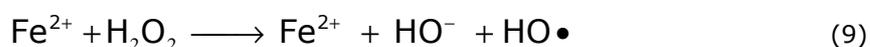
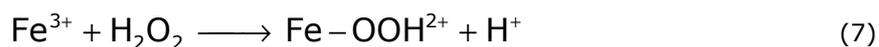
El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe(II); como

contrapartida, las sales de Fe(III) producen una concentración estacionaria de Fe(II).

Actualmente se cree que otras especies: Fe(IV) ó Fe(V) ó FeO³⁺ y complejos de ferrilo son en realidad los agentes activos del proceso Fenton.

Además de las reacciones anteriormente indicadas hay que tener en cuenta otras reacciones secundarias según el pH del medio:

- En rangos de pH altos, medios básicos, se produce la precipitación de hidróxido férrico y la descomposición del peróxido de hidrógeno, disminuyendo el rendimiento de la reacción o incluso inactivándose.
- En rangos de pH bajos, pH < 3, medios bastante ácidos, la reacción es autocatalítica porque el Fe(III) descompone el H₂O₂ en O₂ y H₂O. Esta descomposición del reactivo se produce mediante un complicado mecanismo en cadena:



Mecanismo Foto-Fenton

Durante la reacción Fenton los iones Fe²⁺ se consumen y los iones Fe³⁺ se acumulan en el sistema, disminuyendo la cinética hasta incluso prácticamente pararse la reacción. Sin embargo **la cinética de la reacción Fenton aumenta considerablemente mediante irradiación de luz visible y luz UV.**

Como explicación a estos hechos experimentales Faust y Hoigné propusieron en 1990 el siguiente mecanismo de reacción:

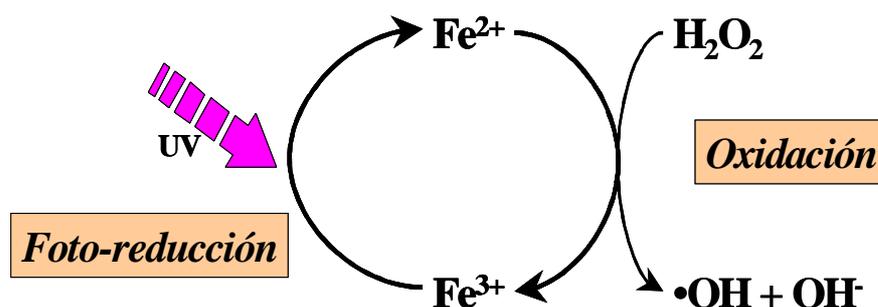


Figura 21. Mecanismo de reacción Foto-Fenton de Faust y Hoigné.

Por un lado tenemos la oxidación del ion ferroso por la acción oxidante del peróxido de hidrógeno y por otro lado tenemos la Foto-reducción del ion férrico a ion ferroso. Esta última reacción se considera una Foto-regeneración del catalizador ion ferroso. El ion ferroso regenerado vuelve a reaccionar con peróxido para dar radicales hidroxilo en un ciclo continuo.

Parámetros críticos de los procesos Fenton

En la reacción básica de Fenton (agua oxigenada en presencia de sales de hierro) existen unos parámetros críticos para el correcto desarrollo de la misma:

- Tipo de catalizador.
- Concentraciones relativas de reactivos (peróxido hidrógeno, sales de hierro) y contaminante.
- pH.
- Temperatura.
- Dosificación del catalizador y del peróxido de hidrógeno.
- Agitación.
- Luz.

Tipo de Catalizador:

Una combinación de sales de Fe^{2+} en forma de sulfatos juntamente con algún cocatalizador según la empresa FMC Foret parece ser la más adecuada. Dado que las sales de hierro también producen descomposición del agua oxigenada y pueden consumir radicales hidroxilo hay que procurar no dosificar un exceso de catalizador, que puede perjudicar la reacción de oxidación. El Fe^{3+} también se

puede utilizar como catalizador, aunque su eficacia es inferior a la del Fe^{2+} . El catalizador se suele dosificar previamente al agua oxigenada, procurando su total disolución.

En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro y normalmente se usa $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que contiene 20% de hierro activo. Se han usado otros compuestos de hierro, incluyendo sólidos como la goetita, por ejemplo, en la destrucción de tricloroetileno. No se logra en estos casos, por lo general, la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento, (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el $\text{HO}\bullet$ y predominan las reacciones improductivas.

Concentraciones relativas de reactivos y contaminante:

De las referencias consultadas para la explicación de los mecanismos de reacción se concluye que:

- Tanto un exceso de iones Fe^{2+} (catalizador) como un exceso de peróxido de hidrógeno (reactivo) pueden ser contraproducentes porque en ambos casos se favorecen las reacciones improductivas (3), (4) y (5).
- El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe(II) .

En estudios de degradación del 4-clorofenol, usando diferentes relaciones molares H_2O_2 /4-clorofenol y H_2O_2 / Fe^{2+} , se pudo concluir que la primera relación regula la extensión de la destrucción del compuesto, mientras que la segunda controla la cinética de destrucción.

Ratio H_2O_2 / Contaminante:

La relación entre dosis de agua oxigenada a emplear y DQO a eliminar del efluente suele ser entre 1,5:1 y 3:1. El ratio teórico de oxidación mediante agua oxigenada es de 2,2 ppm de agua oxigenada por 1 ppm de DQO. La eliminación de DQO puede verse incrementada respecto a la teórica por efecto de coagulación y precipitación posterior a la reacción, así como por incorporación de oxígeno al ciclo de oxidación con agitación.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_2 /contaminante debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta

1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el HO•.

Ratio H_2O_2/Fe^{2+} :

La relación entre Agua Oxigenada e Ión Ferroso se sitúa entre 10:1 y 100:1. Es importante no sobredosificar el catalizador.

La dosis mínima de catalizador se sitúa entre 10 ppm y 15 ppm. Sin catalizador Fe^{2+} el proceso es poco efectivo.

El pH:

El pH más adecuado para la reacción es entre 2 y 5. Un pH inferior frena la reacción porque es más estable el ión férrico y puede descomponerse el reactivo peróxido, mientras que a pH's superiores puede precipitar hidróxido férrico y también puede descomponerse el reactivo peróxido.

El ajuste del pH es preferible realizarlo con sosa y ácido sulfúrico. El rango óptimo de trabajo generalmente se sitúa alrededor de 3, siendo más acusada la pérdida de rendimiento al subir el pH que al bajarlo.

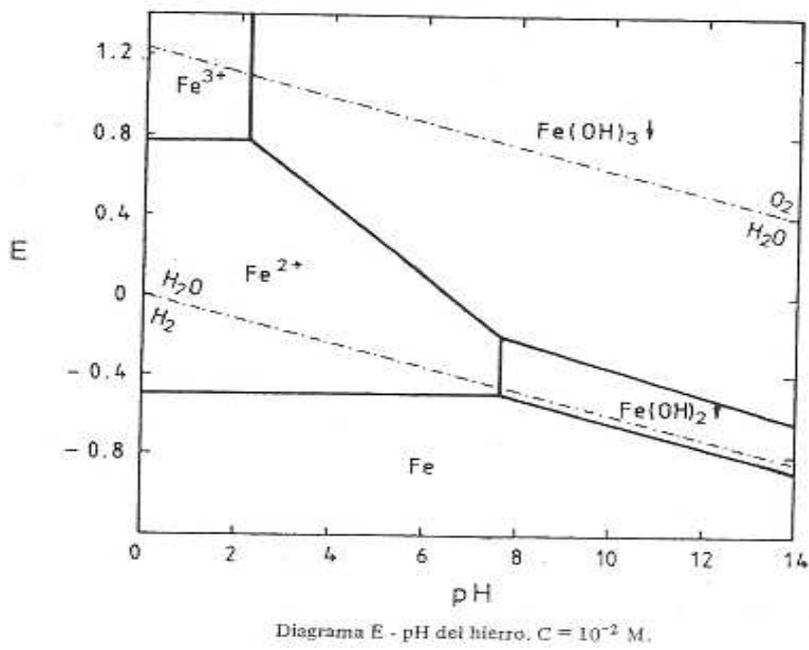


Figura 22. Diagrama de especies del hierro en función del pH y potencial redox del medio.

Al ajustar el pH debe tenerse en consideración que tanto el sulfato Ferroso como el agua oxigenada reducen el pH. El catalizador $FeSO_4$ contiene H_2SO_4 residual y la adición del H_2O_2 es responsable de la fragmentación del material orgánico en los ácidos orgánicos.

Debido a que en la mayoría de casos la reacción de oxidación comporta una bajada posterior del pH, en algunos casos puede interesar realizar un ajuste intermedio, aumentando el pH. En estos casos debe actuarse con mucha precaución, procurando no provocar incrementos locales del pH que provoquen una descomposición del agua oxigenada.

Con agentes "quelantes" que mantienen al hierro en suspensión, es posible operar en condiciones de pH neutro que favorecen el uso de materiales convencionales.

Temperatura:

La reacción de oxidación Fenton es exotérmica. La velocidad de oxidación aumenta con el incremento de temperatura. Un aumento de temperatura favorece la oxidación para sustancias que son refractarias. A presión atmosférica, el rango recomendable de operación es entre 40 y 50 °C, ya que si se sobrepasa los 50 °C, ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua. Operando a presiones de hasta 3 atmósferas se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100 grados sin riesgo de descomposición del peróxido.

Dosificación:

La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción. La dosificación gradual del reactivo peróxido de hidrógeno puede favorecer la oxidación del contaminante porque al no haber un exceso de reactivo no se produce la reacción improductiva entre la especie hidroxilo (oxidante del contaminante) y el peróxido de hidrógeno, ni tampoco se produce la oxidación rápida de Fe^{2+} a Fe^{3+} favoreciendo la velocidad de reacción.

Agitación:

No se han encontrado referencias sobre el efecto de la agitación. En procesos heterogéneos es evidente que si el catalizador está en suspensión la agitación es primordial y si el catalizador está en reposo el parámetro crítico es Reynolds. En cambio en procesos homogéneos como el Fenton o Foto-Fenton no es tan evidente el efecto de la agitación. Sin embargo como en la oxidación total se produce CO_2 una buena agitación favorece que se pueda desprender y también que el medio de reacción en contacto con el aire se oxigene mejor.

Luz:

En numerosos estudios realizados se ha comprobado que **el Foto-Fenton es más efectivo que el Fenton.**

El grupo de investigación Procesos de Oxidación Avanzada para la Remediación Ambiental (Proxar) inició, en la Universidad de los Andes, un estudio preliminar en el que comparaba tres POA's para la degradación del pesticida DDT. Se compararon los sistemas: Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. El sistema más eficiente fue el Foto-Fenton. Con este sistema se pudo remover el 100% de la concentración inicial del DDT (38 mg/l) en 120 minutos.

El tipo de luz empleada también influye. Cuanta mayor energía posea la radiación más se favorece el proceso de oxidación.

Mejores condiciones para los procesos Fenton

Existen una gran variedad de compuestos orgánicos que son pasibles del ataque con el reactivo Fenton. Algunos compuestos son más refractarios que otros, requiriendo de temperaturas más elevadas para su oxidación. Por ejemplo el benceno o el fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y requieren mayor tiempo para su tratamiento o temperaturas más elevadas. En muchos casos, un contaminante orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador.

Las mejores condiciones para el tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad. La realización de estudios a escala laboratorio que permiten valorar la factibilidad, ajustar de las condiciones operativas y analizar el progreso de la oxidación, resultan imprescindibles para garantizar el éxito de tratamiento para un determinado efluente.

El exhaustivo análisis de muestras antes, durante y pos-tratamiento, son importantes para identificar intermediarios que son refractarios al tratamiento y cuya acumulación puede constituir un riesgo operativo (posibles reacciones secundarias, aumento de toxicidad y consumo innecesario de reactivos). A modo de ejemplo, la oxidación de un contaminante que contiene isopropanol produce, entre otros intermediarios, acetona que es un compuesto totalmente refractario a la oxidación.

La efectividad y economía del proceso Fenton dependen crucialmente de los parámetros críticos. A una escala superior a la del laboratorio hay que tener en cuenta dos aspectos claves: la política de agregado del reactivo Fenton y la estrategia elegida para el control de la exotermia de la reacción. Los cuellos de botella respecto de la velocidad de oxidación se encuentran con frecuencia en la generación de los radicales hidroxilos y en la eficacia para eliminar el calor producido en la reacción.

En el estudio de laboratorio se pueden emplear dos montajes:

- Montaje en discontinuo o Celda de Reacción.
- Montaje en continuo o Reactor de recirculación.

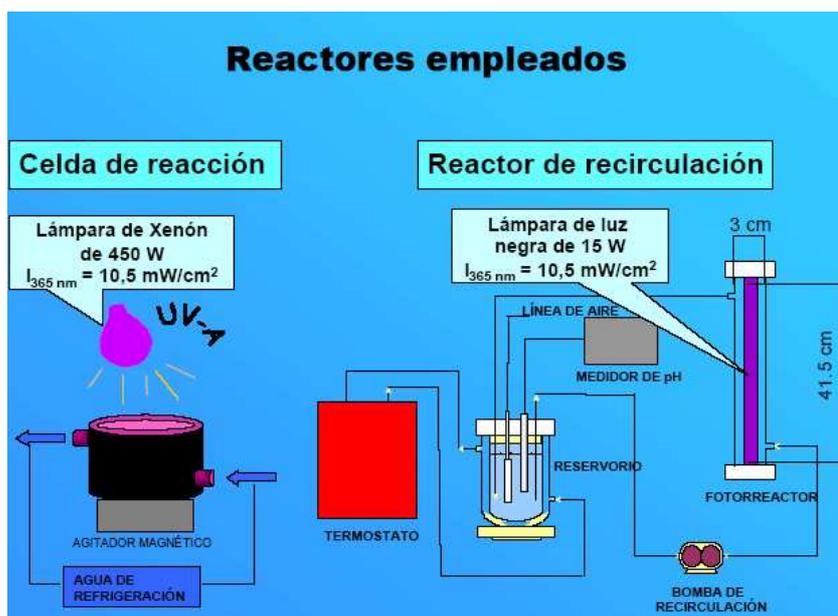


Figura 23. Esquemas de los montajes de laboratorio.

Una vez que los estudios de factibilidad a escala laboratorio han sido completados, el método de oxidación química Fenton o Foto-Fenton puede escalarse a tamaño industrial utilizando un Reactor Discontinuo Tanque Agitado (RDTA).

El reactor discontinuo puede operar a presión atmosférica o presurizado, si se desea operar a temperaturas mayores para una mayor efectividad. En este último caso, el calor de oxidación permite alcanzar una mayor velocidad de reacción y disminuir el tiempo necesario para alcanzar elevados rendimientos en la degradación

La concentración y composición inicial de la carga orgánica que puede oxidarse en contraste con los requisitos para la descarga del efluente, determinarán la duración y consumos (catalizador + peróxido) para cada lote. En el curso del tratamiento, el contenido del reactor se concentra en productos más y más refractarios a la oxidación lo que produce un incremento gradual de la medición del potencial redox (ORP). **En una operación por lotes, el agregado de peróxido puede interrumpirse cuando la señal de ORP alcanza un cierto nivel, digamos 350-400 milivoltios, permitiendo que el tratamiento continúe por algunos minutos. Si en este intervalo, el potencial ORP se estabiliza, puede considerarse que el tratamiento ha sido completado exitosamente. En caso contrario, el agregado de la mezcla oxidante debe comenzar nuevamente.**

Esquema de una planta piloto para el estudio a escala industrial de los procesos Fenton por Lotes.

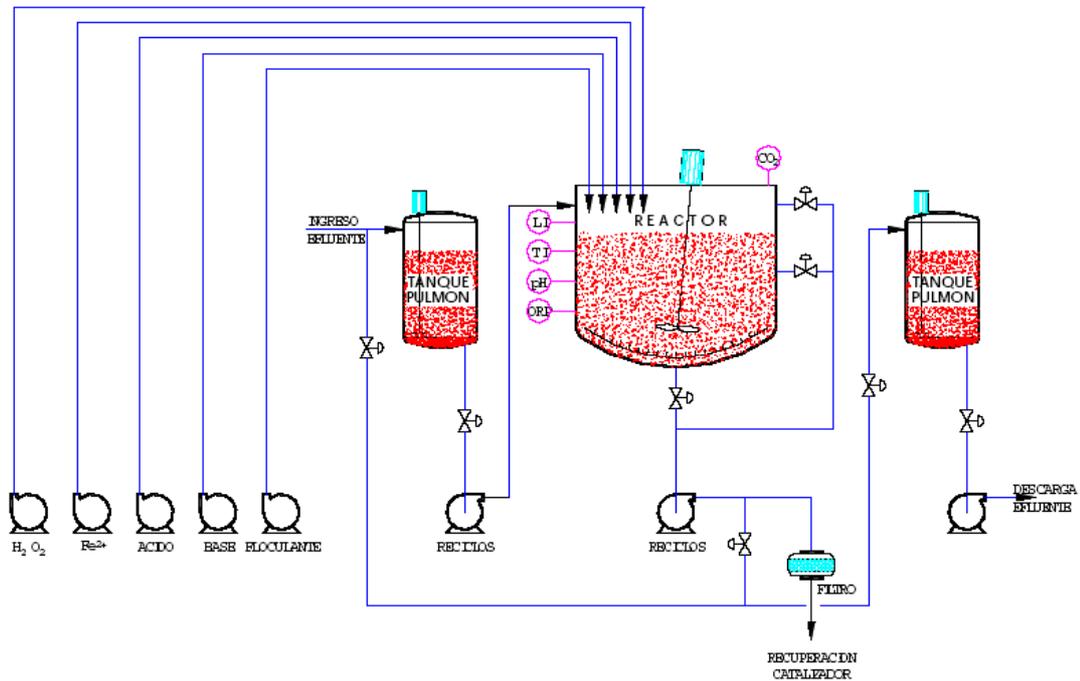


Figura 24. Esquema de una planta piloto para el proceso Fenton por cargas.

El esquema de una planta piloto para el estudio a escala industrial de los procesos Foto-Fenton por lotes sería igual que el descrito para la Fotocatálisis (apartado 1.8.3).

El tratamiento por lotes es muy flexible a variaciones en la composición de la carga, pero sólo es económicamente eficiente para pequeños volúmenes, por ejemplo lotes conteniendo mezclas de solventes que son típicos en industrias de la química fina o farmacéutica.

A medida que los volúmenes de contaminantes orgánicos son mayores, la eficiencia del tratamiento disminuye por el incremento de costos tanto de capital como operativos. La respuesta a estos inconvenientes es conceptualmente simple, aunque tecnológicamente compleja en su implementación práctica. Un diseño de reactor en continuo junto con un incremento en el grado y tipo de automatización empleados son imprescindibles para lograr un diseño que integre flexibilidad con eficiencia. Sin embargo si los efluentes a tratar presentan un rango amplio de diferentes tipos de contaminantes puede suceder que el único proceso aplicable sea el proceso en discontinuo.

En el siguiente esquema se presenta una alternativa de procesos Fenton en continuo conceptual para la intensificación del proceso Fenton.

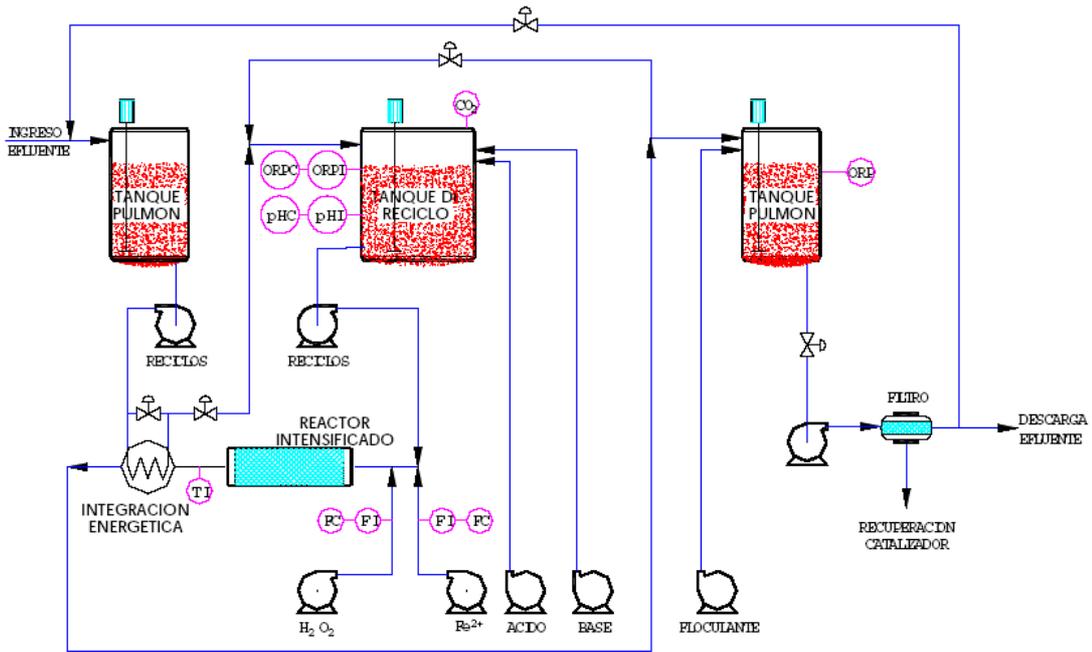


Figura 25. Esquema de una planta piloto para el proceso Fenton en continuo.

Ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton

Las principales ventajas son:

- El Fe(II) es abundante y no tóxico.
- El peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno.
- No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes (cloración).
- No existen limitaciones de transferencia de masa como en el caso de ozonización por tratarse de un sistema homogéneo.

Los principales inconvenientes son:

- Los reactivos empleados son caros.
- El proceso tiene bastantes parámetros críticos y es difícil controlar.
- También hay que tener en cuenta que pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente.

Comparativa de los procesos Foto-Fenton y Fotocatálisis

La Fotocatálisis es un proceso más económico que el Foto-Fenton. Por este motivo en la actualidad hay muchos más estudios de procesos Fotocatalíticos, entre los que destacan los llevados a cabo por el Dr. Sixto Malato en la Plataforma Solar de Almería.

La Fotocatálisis es un proceso heterogéneo en el que cual se recupera más fácilmente el catalizador empleado al finalizar el tratamiento. Sin embargo el Foto-Fenton es un proceso de catálisis homogénea y la recuperación del catalizador es complicada, requiriendo de tratamientos físico-químicos adicionales: precipitación en medio básico de los iones ferroso y férrico, seguido de filtración.

Sin embargo hay que destacar que en diferentes estudios comparativos de los dos procesos se observa que **el proceso Foto-Fenton es siempre más rápido que la Fotocatálisis, lo que es una ventaja si el volumen de aguas residuales a tratar es muy grande.** Además en algunos casos se consigue menos con el proceso Foto-Fenton que con la Fotocatálisis. Estos dos hechos son los que pueden favorecer la elección del proceso Foto-Fenton.

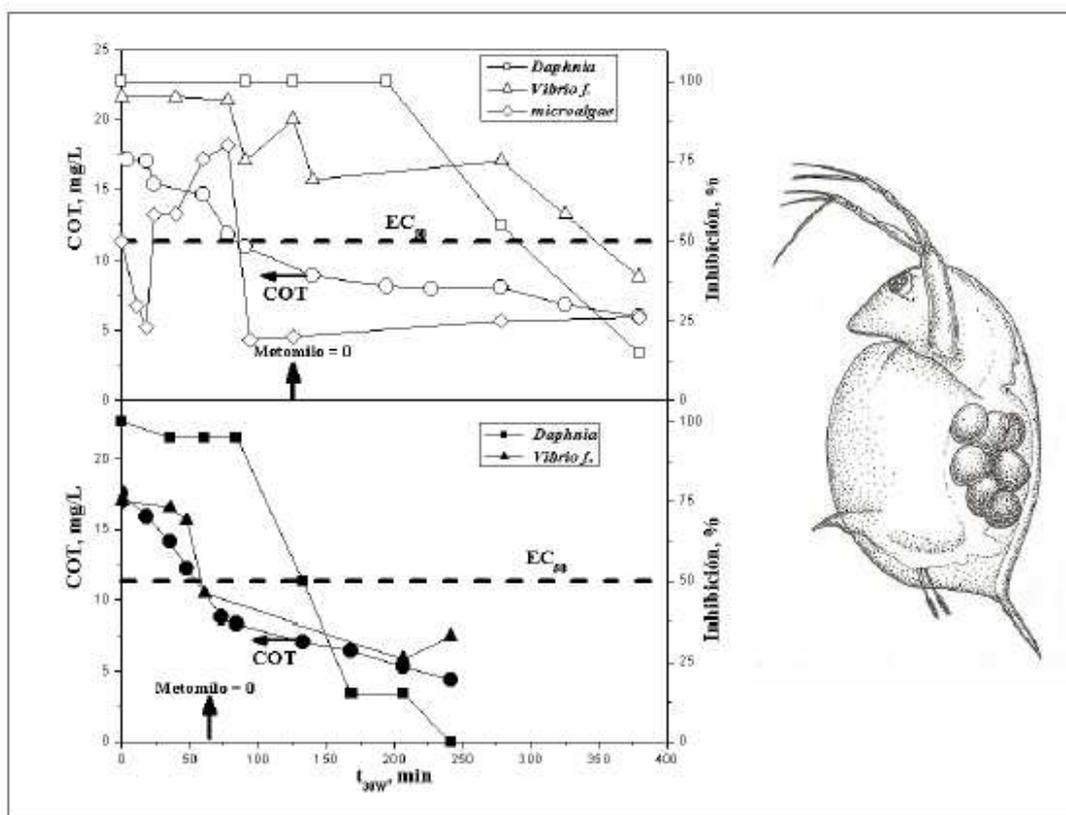


Figura 26. Evolución de la mineralización de metomilo (ejes izquierdos) y toxicidad (ejes derechos). Símbolos sólidos: foto-Fenton. Símbolos abiertos: TiO_2 . Se incluye también un dibujo del crustáceo 'Daphnia Manga'.

1.8. Estado del arte

1.8.1. Degradación Fotocatalítica de la Sulfametazina

Se parte de un estudio realizado por S.Kaniou, K. Pitarakis, I. Barlagianni y I. Poullos sobre la oxidación Fotocatalítica de la Sulfametazina, utilizando los catalizadores de TiO_2 P-25, TiO_2 y ZnO . El seguimiento de la degradación de la SMT se llevó a cabo espectrofotométricamente, midiendo la absorción de las muestras previamente filtradas con filtro de 0,5 micrómetros a la longitud de onda de 260 nm, en la cual la SMT presenta una absorción característica. Además se llevaron a cabo mediciones de TOC, DQO, concentración de sulfatos y de la concentración total de nitrógeno inorgánico.

Las conclusiones experimentales son:

- Los Blancos realizados demuestran que para la degradación de la SMT son necesarios la luz (Osram Dulux S 9W/78) y el catalizador.
- La cinética es de pseudo-primer orden, siguiendo el modelo isotérmico de Langmuir-Hinshelwood.
- Se comparó la efectividad de los 3 catalizadores en las mismas condiciones (50 ppm de contaminante, 1000 ppm de catalizador e igual luz) a los 60 minutos y se concluyó que el catalizador más efectivo fue el ZnO con el que se consiguió una degradación del 92 % de SMT inicial, seguido del TiO_2 P-25 con el que se consiguió un 65 % de degradación y finalmente con el TiO_2 se consiguió sólo un 38 % de degradación.

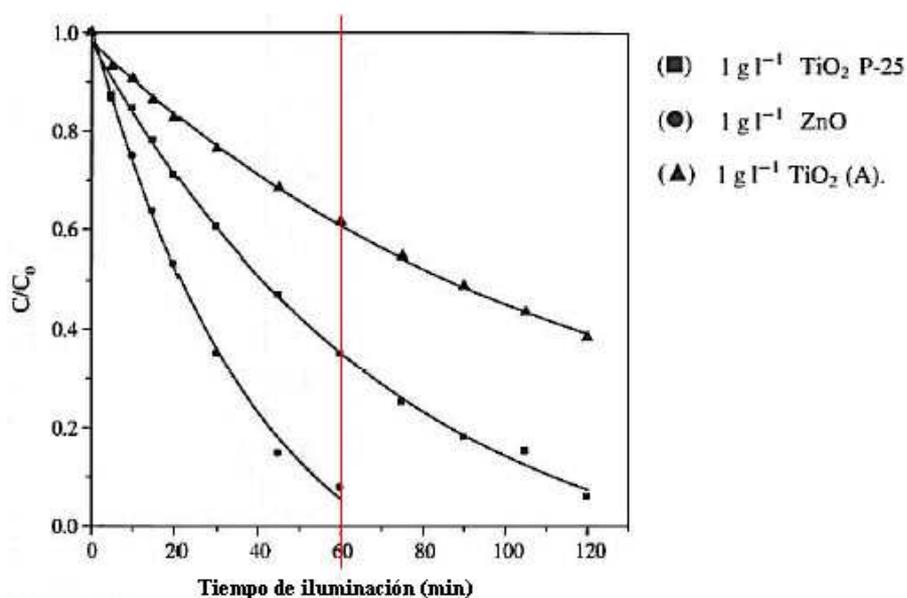


Figura 27. Fotodegradación de 50 mg/l de SMT en función del tiempo de irradiación y del catalizador utilizado.

- Se comprobó el efecto adicional de utilizar peróxido de hidrógeno, fijando las cantidades de catalizador (1000 ppm TiO_2 P-25) y contaminante (50 ppm), concluyendo que se incrementa la eficacia con el peróxido de hidrógeno pero hay un máximo de eficacia con 200 ppm de peróxido a partir del cual desciende la eficacia. Se cree que la disminución es debido a que un exceso de peróxido reacciona también con los radicales libres hidroxilo, formados por acción del catalizador, agua y luz, compitiendo con el contaminante.

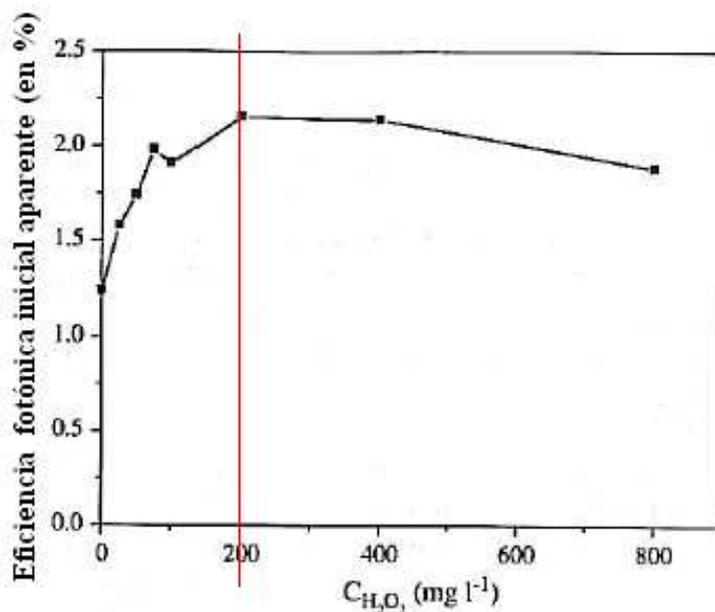


Figura 28. Efecto de la concentración de H_2O_2 en el rango inicial de la fotodegradación de 50mg/l de SMT en presencia de 1g/l de TiO_2 P-25.

- Se comprobó que la máxima degradación de materia orgánica a CO_2 mediante mediciones de DQO fue del 80% del carbón inicial (50 ppm de contaminante) fue después de 6 horas de proceso con 1000 ppm del catalizador TiO_2 P-25, superando a los otros catalizadores e incluso al propio catalizador TiO_2 P-25 potenciado con peróxido de hidrógeno.

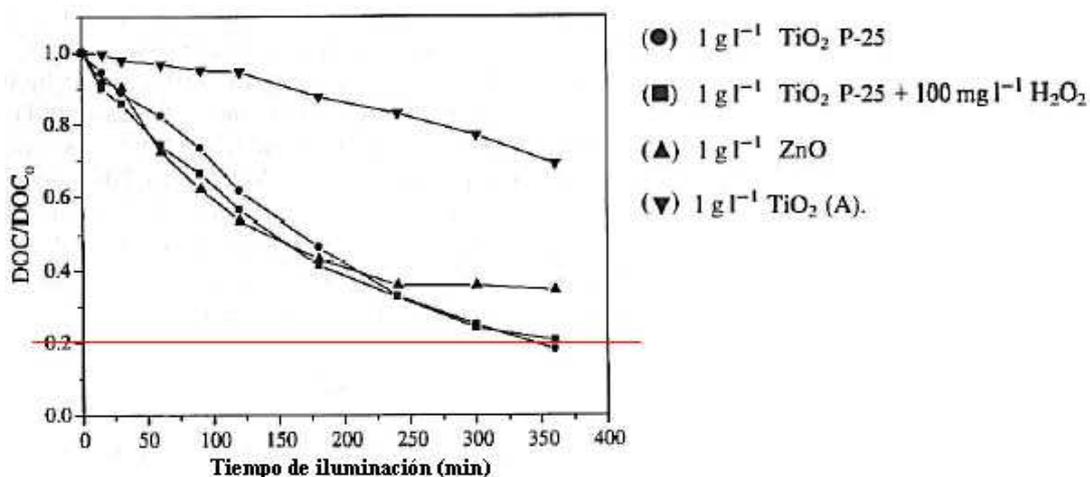


Figura 29. Variación de la DQO en función del tiempo.

- Se hizo un seguimiento de los sulfatos que está relacionado con la mineralización del producto, observando que se consiguió casi un 100 % de transformación del sulfuro orgánico inicial a sulfatos con ZnO a las 3 horas.

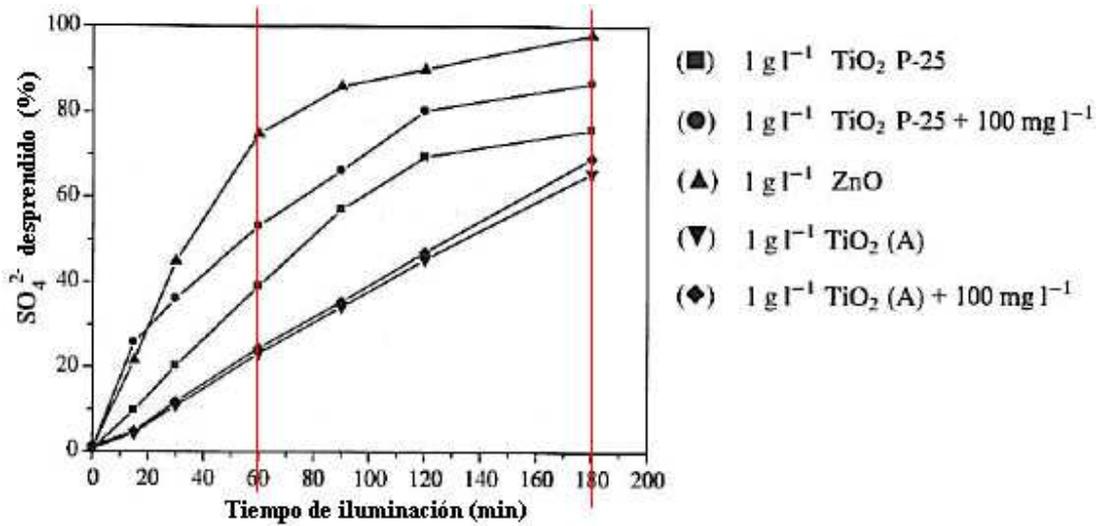


Figura 30. Sulfatos desprendidos en función del tiempo de reacción.

- También se hizo un seguimiento del nitrógeno total inorgánico, comprobando que la transformación de nitrógeno orgánico a nitrógeno inorgánico (iones NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^-) es menos eficiente que la de sulfatos, la cual cosa evidencia que quedan en disolución compuestos orgánicos nitrogenados.

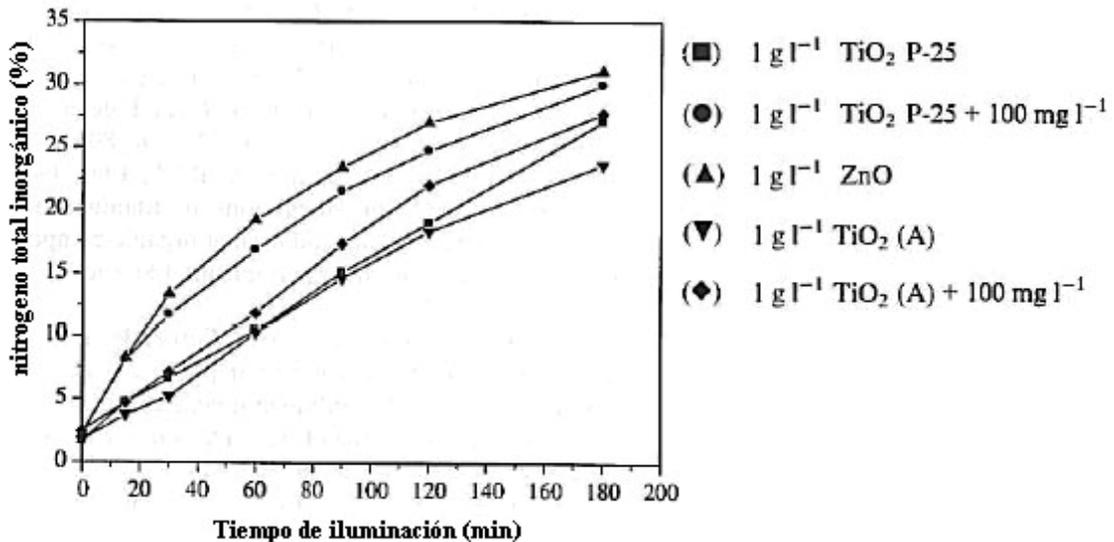


Figura 31. Tasa de nitrógeno inorgánico en función del tiempo.

1.8.2. Degradación de compuestos nitrogenados

Se parte del estudio de la degradación Fotocatalítica con TiO_2 de nitrofenoles y aminofenoles a $\text{pH} < 6$, llevado a cabo por V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccinini, N. Serpone y H. Hidaka, publicado en el Journal of Photochemistry and Phtotobiology A: Chemistry 109 81997) 171-176.

En el estudio se concluye que:

- **La degradación fotocatalítica de nitrofenoles da lugar a una mineralización casi total en 1 hora, transformándose el nitrógeno inicial (grupo nitro R-NO_2) en casi un 80 % en forma de sales de nitrato (NO_3^-)** previa formación de nitritos (NO_2^-) y en un 20 % en forma de sales de amonio (NH_4^+) Este hecho evidencia que se producen reacciones de oxidación a nitritos y nitratos y también reacciones de reducción a amonio.
- **La degradación fotocatalítica de aminofenoles se produce a velocidades más lentas (de 2 a 4 horas)** y da lugar a una mineralización menor respecto a los nitrofenoles, siendo en este caso mayor el porcentaje de sales de amonio que de sales de nitrato. **Aproximadamente un 60 %- 70 % del nitrógeno inicial (grupo amino R-NH_2) se convierte en amonio (NH_4^+) y sólo un 10 % en nitratos (NO_3^-).**

1.8.3. Degradación del 4-Clorofenol

Se parte del estudio de unos datos experimentales realizados por unos alumnos que hicieron un proyecto sobre la degradación del 4-Clorofenol. (Ver el anexo VIII)

En relación a dicho documento **se concluyó que los experimentos que daban mejores resultados eran aquellos que se habían realizado con un ratio ppm H_2O_2 /Contaminante superior a 3,4**. Si profundizamos un poco más, realizando una gráfica de la disminución del TOC relativo.

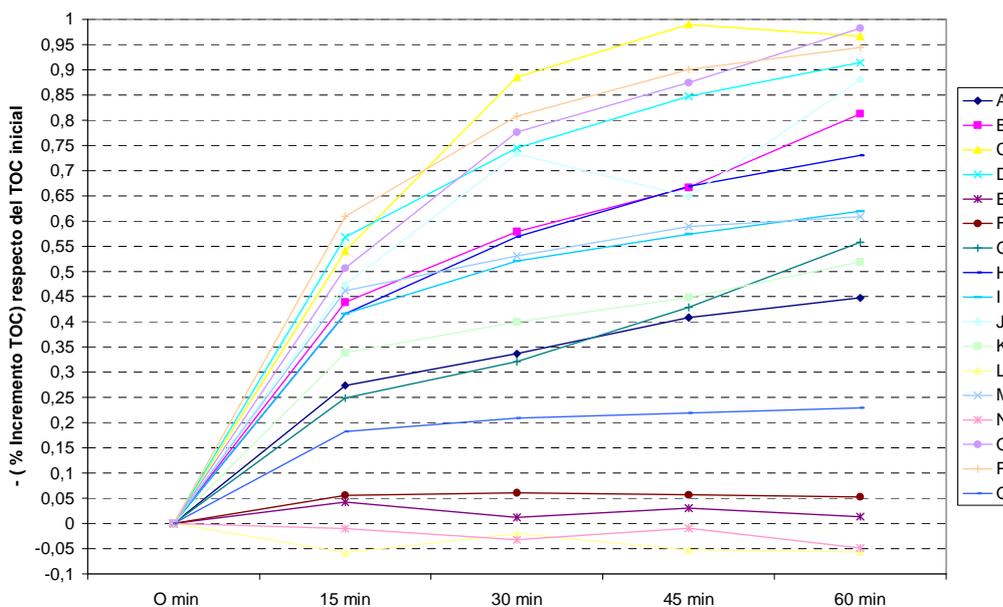


Figura 32. Resultados experimentales de la degradación del 4-Clorofenol.

Escogiendo los experimentos de mayor pendiente obtenemos la siguiente tabla de ratios en ppm.

Tabla 9. Ratios en ppm de los reactivos empleados en los experimentos de degradación.

EXPERIMENTO	P	D	C	O	H
Ratio en ppm de H_2O_2 /Contaminante	21	10,5	10,8	6,8	3,6
Ratio en ppm de Contaminante/Fe(II)	0,8	1,5	7,4	4,9	4,4
Ratio en ppm de H_2O_2 /Fe(II)	16,7	16	80	33,5	16

se observa la siguiente correlación de ratios en función del siguiente orden decreciente de pendientes: $P > D > C > O > H$.

Sin tener en cuenta el experimento C, los resultados muestran las siguientes tendencias:

- **A mayor ratio en ppm de H_2O_2 /Contaminante mejor resultado en cuanto a velocidad y reducción de TOC.**
- **A menor ratio Contaminante/Fe(II) mejor resultado.**
- **Un ratio H_2O_2 /Fe(II) que parece adecuado es alrededor de 16.**

Las tendencias anteriores indican un gran consumo de catalizador muy probablemente porque se trabajaba a $\text{pH} \approx 2$, siendo más estable el Fe(III) por lo que se desfavorece la regeneración del Fe(II). Sin embargo, en el experimento C con poco consumo de catalizador se obtuvieron buenos resultados.

1.8.4. Procedimientos analíticos para el seguimiento de los POA's

Se parte del artículo "Procedimientos para la evaluación de la degradación de contaminantes en agua mediante POA's de emitido por el Dr. Sixto Malato

El artículo se indica cuales son los parámetros fundamentales a analizar para obtener información relevante en el seguimiento de los tratamientos POA's y por qué son fundamentales. También se indica que métodos analíticos son preferibles por ser más selectivos y fiables.

Los parámetros fundamentales a analizar durante la reacción son:

- La concentración del contaminante a degradar mediante el proceso POA.
- La concentración total de materia orgánica, que incluye el contaminante inicial y/o los subproductos que se van formando en la degradación.
- La concentración de iones inorgánicos procedentes de la degradación del contaminante.
- Ensayos de toxicidad y biodegradabilidad.

En el siguiente diagrama se puede observar un ejemplo del seguimiento de la degradación de un contaminante con los parámetros fundamentales a, b y c antes indicados.

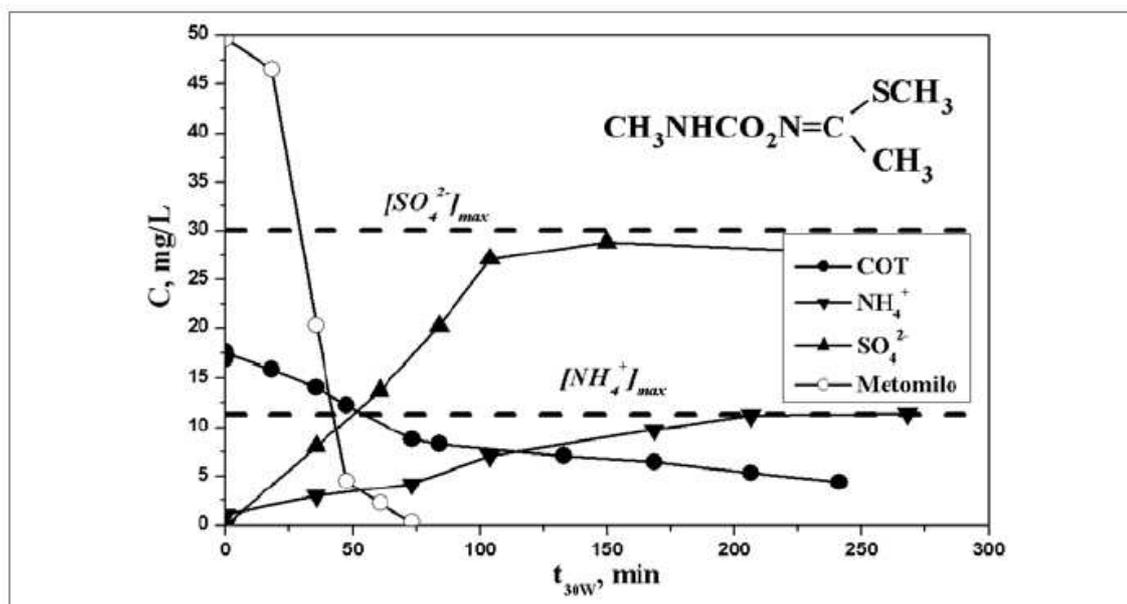


Figura 33. Evolución del contaminante original (metomilo), del COT y de los iones inorgánicos generados mediante TAOs.

En esta figura se muestra un ejemplo. El metomilo es degradado rápidamente (en 75 minutos ha desaparecido), sin embargo todavía permanece en ese momento casi el 50% del mismo en forma de intermedios orgánicos (COT). Además, esos intermedios todavía contienen azufre y nitrógeno (por tanto, potencialmente contaminantes), ya que estos heteroátomos no son recuperados en forma de iones inorgánicos hasta los 150 y 200 minutos de tratamiento, respectivamente. Después de 200 minutos de tratamiento podemos estar seguros de que el metomilo ha sido degradado completamente y de que además los intermedios presentes en ese momento (que ya solo corresponden al 25% del COT original) no contienen ni azufre ni nitrógeno en su estructura. Además, la obtención total de sulfato y amonio esperado (según la Estequiometría de la oxidación completa nos garantiza que el tratamiento aplicado ha sido eficaz y que el metomilo no ha desaparecido del agua por algún otro efecto (p.e. volatilización o adsorción en el fotorreactor utilizado). Es más, la concordancia de los resultados nos garantiza la exactitud de las técnicas analíticas empleadas. Evidentemente, a partir de estos resultados se podrán evaluar velocidades de reacción, no solo del contaminante original, si no de todos los otros parámetros, con lo que la consistencia de los cálculos aumentará. Pero además se podrán inferir toxicidades y biodegradabilidad.

Los métodos analíticos a utilizar son:

1. Para la determinación de la concentración del contaminante orgánico inicial lo más recomendable es la utilización de cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector Ultravioleta (HPLC-UV). Otro método también utilizado suele ser la espectroscopia UV-Visible, técnica más sencilla y económica que el HPLC-UV. Sin embargo, al no producirse una separación de los componentes de la mezcla antes de su determinación, es muy probable que los intermedios generados durante la degradación de un contaminante orgánico interfieran en la medida del mismo, dando resultados inconsistentes.
2. Para estimar la concentración total de materia orgánica se utilizan los parámetros COT (Carbono Orgánico Total) y DQO (Demanda Química de Oxígeno), pero el método más recomendable es el COT. El análisis de la DQO tiene sentido cuando no se dispone de COT, ya que es un método más económico que éste. La información que proporciona la DQO respecto a la mineralización de los compuestos no es tan fiable como el COT. Esta menor fiabilidad se debe a que el método DQO no suele ser preciso para concentraciones de contaminantes del orden de ppm's y porque al medir la DQO de un agua también intervienen especies no orgánicas oxidables como por ejemplo los iones amonio (NH_4^+), los iones nitrito (NO_2^-), etc., no pudiendo distinguirse entre éstas y los contaminantes orgánicos. Ambas determinaciones nos dan una idea del grado de mineralización y del grado de biodegradabilidad.

3. La cuantificación de los iones inorgánicos durante los TAO's permite determinar el grado de mineralización de los contaminantes tratados. Al mineralizar compuestos orgánicos se transforman en CO₂, H₂O y los ácidos (o sales) minerales correspondientes, que provienen de los heteroátomos contenidos en las moléculas orgánicas. El método más idóneo es la cromatografía iónica que permite la separación de los iones mediante el uso de columnas cromatográficas de intercambio iónico y a continuación se cuantifican los iones separados mediante la conductividad de los iones eluidos. Este método analítico también permite la determinación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, ayudando al establecimiento de la ruta de degradación de los compuestos tratados ya que estos ácidos suelen ser el último paso antes de la mineralización del contaminante. Los más habituales son: ácido fórmico, acético, oxálico, glicólico, propanoico, pirúvico, etc. La determinación de estos iones por técnicas colorimétricas o mediante electrodos selectivos, se ve siempre influenciada por las interferencias provocadas por la presencia de otros compuestos en el medio.

4. La evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad en distintas fases del tratamiento permiten averiguar en qué momento, se puede traspasar las aguas a un tratamiento biológico convencional. Son muy importantes estos análisis para averiguar la viabilidad del proceso POA:
 - a) Si inicialmente el contaminante a degradar no es tóxico y es biodegradable no es viable utilizar un proceso POA. Es preferible utilizar un proceso biológico.
 - b) Si inicialmente el contaminante es tóxico y no biodegradable y después del tratamiento, el efluente sigue siendo tóxico y no biodegradable, el proceso POA tampoco es viable. Es preferible buscar otros métodos de depuración.
 - c) Si el tratamiento consigue disminuir la toxicidad y aumentar la biodegradabilidad del efluente el proceso es viable, pero hay que averiguar en que fase del tratamiento se da la menor toxicidad y mayor biodegradabilidad porque esto suele suceder antes de finalizar el proceso POA, es decir, si se finaliza el proceso POA hasta la máxima disminución del COT se suelen formar subproductos que presentan mayor toxicidad.

En el siguiente ejemplo se puede observar como puede producirse un repunte de la toxicidad (% de inhibición de los organismos indicadores) antes de llegar a la máxima mineralización de degradación de materia orgánica con un procedimiento POA.

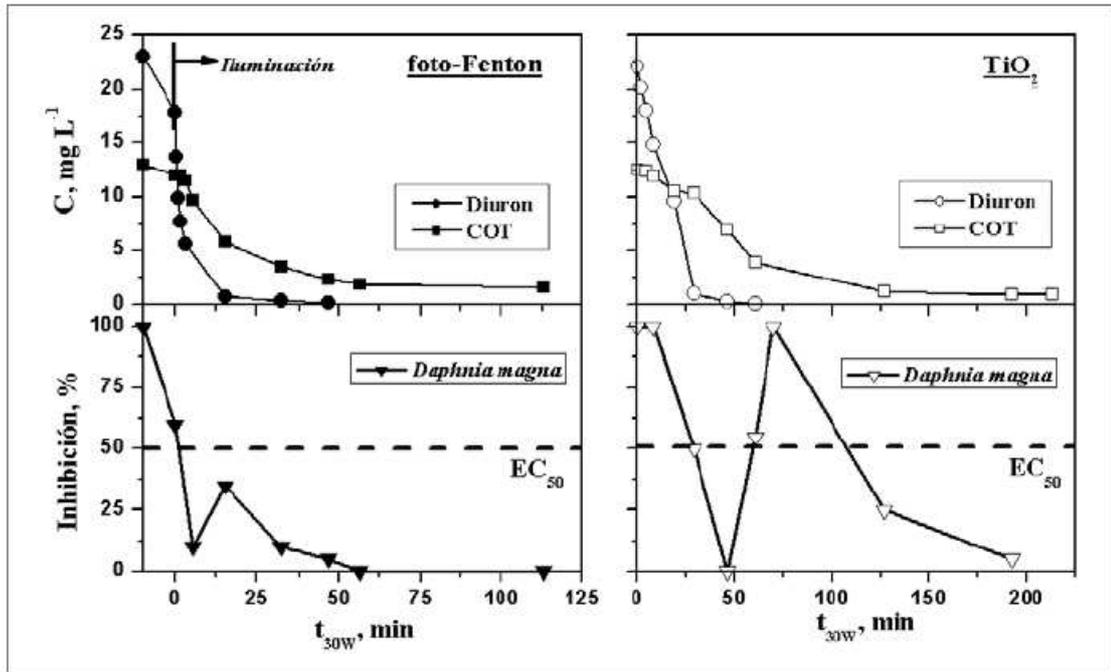


Figura 34. Degradación mediante TAOs de diurón y COT (arriba) y evolución de la toxicidad (abajo).

Para la determinación de la toxicidad se suelen utilizar dos organismos:

- Se observa la movilidad de la especie **Daphnia Magna**, pequeño crustáceo que en presencia de agentes tóxicos en concentraciones del orden de ppm's se ve afectado su sistema nervioso o digestivo, lo que se manifiesta en su capacidad de movilidad.
- La bacteria **Vibrio Fischeri** es bioluminiscente. La reducción de la luminiscencia es esencialmente proporcional a la toxicidad de las muestras analizadas.

En cuanto a la biodegradabilidad existen diferentes parámetros para su estimación. Uno de estos parámetros es la **relación entre (DBO/DQO)**. Un valor superior a 0,5 es considerado como indicador de biodegradabilidad aceptable. Otro de estos parámetros es el denominado **Estado de Oxidación Medio (EOM)**, que se puede calcular con la ecuación:

$$EOM = 4 \times \left(\frac{COT - DQO}{COT} \right) \quad (13)$$

Dónde el COT está expresado en moles de Carbón·L⁻¹ y la DQO está expresada en moles de O₂·L⁻¹.

El EOM varía entre +4 (para el CO₂, el estado más oxidado posible del carbono), y -4 (para el CH₄, su estado más reducido). El EOM varía en función del tiempo de tratamiento e indica el grado de oxidación de los distintos compuestos orgánicos existentes en el agua y cuando es aplicado a procesos de Oxidación Avanzada, puede servir para determinar el momento óptimo de transferencia a un tratamiento biológico.

Sin embargo las conclusiones anteriores no bastan para poder asegurar la biodegradabilidad de una agua pre-tratada con POA's. Es necesaria la aplicación de metodologías específicas para evaluar la DBO y la biodegradabilidad real respecto de los microorganismos empleados en el proceso biológico de depuración.

1.8.5. Determinación de H₂O₂ en los procesos Foto-Fenton.

Se parte del estudio "Simple y rápida determinación espectrofotométrica del H₂O₂ en reacciones foto-fenton usando metavanadato", llevado a cabo por Raquel F. Pupo Nogueira, Mirela C. Oliveira y William C. Paterlini, publicado en ScienceDirect el 23 de noviembre del 2004. Talanta 66(2005)86-91.

El estudio realizado nos indica que el mejor método para la determinación del peróxido de hidrógeno en el transcurso de la reacción es el la absorbancia 450 nm (en el UV-Visible) que presenta el peroxovanadio, catión resultante de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y vanadato amónico en medio ácido.

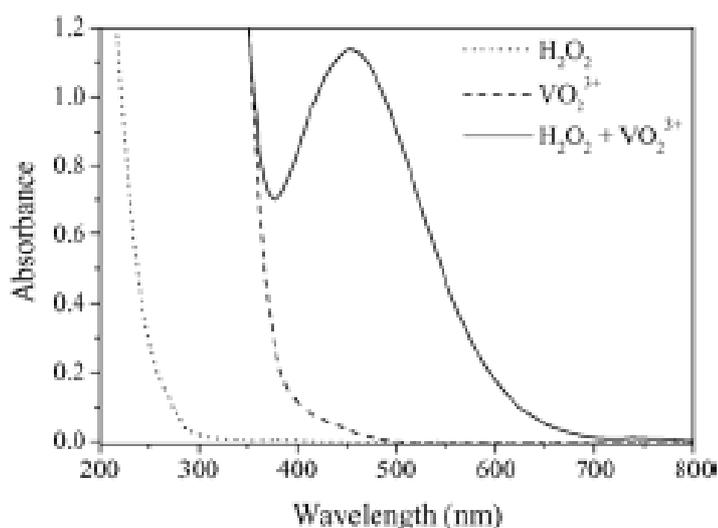
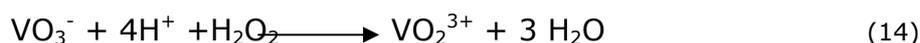


Figura 35. Absorbancia del peroxovanadato en función de la longitud de onda.

En el estudio se buscaron las concentraciones de vanadato amónico (reactivo oxidante que se añade en exceso para que reaccione todo el peróxido de hidrógeno a cuantificar) y de ácido sulfúrico. Las mejores concentraciones para obtener el máximo de absorbancia fueron 6,2 mmol de vanadato amónico y 0,058 mol/l de ácido sulfúrico.

Las características principales de este método son las siguientes:

- a) Es un método selectivo, cuantificando sólo el peróxido de hidrógeno. El método no muestra ninguna interferencia significativa por Cl^- (0.2-1.3 mmol/L), NO_3^- (0.3-1.0 mmol/L) y Fe^{3+} (0.2-1.2 mmol/L).
- b) El límite de detección (L.D.) es de 5 ppm (0,143 mmol/L) de peróxido de hidrógeno lo que permite cuantificar concentraciones muy pequeñas.
- c) Es un método lineal entre el límite de cuantificación (L.C.) y la concentración de 204 ppm (6,2 mmol/L) de peróxido de hidrógeno. La linealidad observada experimentalmente es buena hasta una concentración de 5 mmol/L de peróxido de hidrógeno ($R=0,9997$). Se aprecia una ligera desviación de la linealidad entre las concentraciones de peróxido de hidrógeno de 5,5 mmol/L y 6 mmol/L.
- d) Las muestras para analizar hasta una concentración de 102 ppm (3 mmol/L) de peroxovanadio son estables a temperatura ambiente durante una semana. Sin embargo, para concentraciones más altas, la absorbancia comienza a disminuir a los 15 minutos, lo que se puede evitar manteniendo las soluciones refrigeradas a 4 °C o diluyendo la muestra.

1.8.6. Conclusiones del estudio del arte

Previsión de la respuesta del Sistema

1. En nuestro caso al emplear Fenton ó Foto-Fenton, POA's de cinética más rápida que la Fotocatálisis, se prevé una degradación de la SMT en menos de 60 minutos. Sin embargo la degradación total de la materia orgánica (mineralización total) se prevé a tiempos muy superiores a 1 hora sobre todo por los grupos amino.

Por lo tanto para que las sesiones experimentales no se alarguen mucho se cree oportuno experimentar inicialmente en los ensayos preliminares con las siguientes condiciones de reacción:

- a) Utilizar bajas concentraciones de contaminante (≈ 50 ppm).
 - b) Aumentar en lo posible la temperatura de reacción sin que se llegue a alcanzar los 50 °C. Un aumento de temperatura favorece la degradación.
 - c) Utilizar ratios de peróxido/contaminante en ppm's mayores que los utilizados en estudios previos de degradación del 4-clorofenol (ratios que fueron bastante bien: 10, 20).
2. La SMT presenta dos grupos amino ($-\text{NH}_2$ y $-\text{NH}-$). De ello se deduce que muy probablemente la mineralización del nitrógeno orgánico será lenta, poco efectiva y el porcentaje de sales de amonio será mayor respecto a las sales de nitrato. En consecuencia **se prevé que la mineralización total no será conveniente** porque el tiempo de tratamiento se haría largo y sobre todo porque una mineralización total de 1500 ppm de Sufametacina daría por estequiometría 1500 ppm de sulfatos y 6000 ppm de iones amonio y nitratos, no cumpliendo los límites permitidos por la normativa vigente para estos iones inorgánicos. (Límite para sulfatos < 1000 ppm, límite para iones amonio < 50 ppm). Incluso la mineralización total de tan sólo 50 ppm de Sufametacina podría dar lugar a 200 ppm's de iones amonio. También es probable que una vez degradada la SMT si se continúa con el proceso se produzcan otros compuestos tóxicos que no se pueden degradar.

Por lo tanto se considera muy conveniente averiguar si las aguas tratadas son biodegradables justo cuando se ha degradado la SMT (antes de la mineralización total).

3. **Los parámetros críticos más difíciles de controlar son el pH y la temperatura.**
- a) Si se consigue controlar el pH alrededor de $3 - 4$ se prevé un menor consumo de catalizador y una mayor efectividad.
 - b) Si se consigue controlar la temperatura con un baño a 40 °C se prevé mayor rapidez de degradación que con un baño de agua a temperatura ambiente. Aunque la reacción sea exotérmica si la carga contaminante es pequeña (≈ 50 ppm) se prevé breves excursiones a $41-45$ °C pero no a 50 °C.

Por lo tanto se considera adecuado experimentar en los ensayos preliminares con estos dos parámetros (pH, Temperatura) para ver si se pueden o no controlar con los medios materiales disponibles en el laboratorio. Si no se pueden controlar ajustaríamos unos valores iniciales de pH y Temperatura para que fuesen siempre iguales en todos los experimentos.

Una adición gradual de la cantidad de peróxido de hidrógeno mejoraría en teoría los resultados y ayudaría también a controlar mejor el pH del medio de la reacción. Sin embargo en nuestro caso parece, en principio, complicado adicionar gradualmente 2 ml de H₂O₂ 30 % (p/v), que representaría un ratio de 20 sobre 50 ppm de contaminante en un volumen de 500 ml de aguas a tratar.

4. Se considera también conveniente después de experimentar con 50 ppm's de SMT, intentar realizar un experimento con el doble de dicha concentración para hacer una estimación de la cinética global de la reacción.

Elección de las variables a analizar y del método analítico a utilizar

Para el seguimiento de la reacción elegimos realizar las siguientes mediciones:

- a) La concentración del contaminante original (Sulfametazina) mediante HPLC-UV (muy fiable) y si es posible mediante UV-Visible (poco fiable por interferencias).
- b) La concentración de contaminantes orgánicos (contaminante original "SMT" + intermedios orgánicos) mediante el COT y no mediante la DQO (poco fiable por interferencias).
- c) La concentración de iones inorgánicos (NO₃⁻, NH₄⁺, SO₄²⁻) mediante técnicas colorimétricas (poco fiables por interferencias) porque no disponemos de cromatografía iónica (muy fiable).
- d) La biodegradabilidad mediante la inhibición o no de bacterias utilizadas en tratamientos de depuración de aguas.
- e) La concentración de H₂O₂, mediante UV-Visible con vanadato amónico en medio ácido (método fiable y selectivo).
- f) Otros parámetros de interés y que se medirán directamente por inmersión de una sonda son: Temperatura, pH, potencial Redox, [O₂] y conductividad.
- g) Además se considera conveniente realizar un control de calidad periódico del reactivo peróxido porque es muy inestable. El análisis se podría llevar a cabo o bien una valoración redox con permanganato de potasio o bien utilizando el método de absorción en el UV-Visible con vanadato amónico.

Nota: Aunque el análisis de la concentración de H_2O_2 , mediante UV-Visible con vanadato amónico en medio ácido es fiable y selectivo. El peróxido se puede descomponer sin reaccionar por alta temperatura o por pH básico y por lo tanto podría dar una idea falsa de la velocidad de la reacción. Pero en nuestro caso estas variables se encuentran en unos rangos que no permiten la descomposición del peróxido.

Criticidad de la toma de muestras y su conservación.

La toma de muestra y su conservación se considera uno de los pasos más críticos de la investigación porque si no se consigue parar la reacción una vez tomada la muestra los resultados que se obtendrán serán incoherentes.

Se sabe que los siguientes factores ayudarían a parar la reacción.

- a) Evitar que la luz llegue a la muestra mediante un envase opaco.
- b) Enfriar lo más rápidamente posible la muestra tomada.
- c) Diluir la muestra.
- d) Extraer el catalizador

Se propone tomar las muestras con la siguiente metodología:

Tener preparados en el frigorífico envases opacos y previamente tarados con una cantidad de agua determinada. Añadir sobre el agua fría del envase la muestra, volver a pesar y guardar en el frigorífico. De esta forma se consigue simultáneamente 3 de los factores que ayudan a parar la reacción. En este proyecto el trabajo sistemático en la toma de muestras es una de las claves para tener buenos resultados analíticos.

Capítulo 2: Métodos analíticos

2.1. Introducción

Para el seguimiento de la reacción se han elegido los siguientes métodos analíticos para determinar diversos parámetros.

- HPLC para determinar la concentración de sulfametazina porque mediante espectro UV se producen muchas interferencias.
- TOC para determinar la concentración de compuestos orgánicos e inorgánicos, porque con la DQO se tienen resultados con interferencias.
- Espectro UV-Visible para determinar la concentración de H_2O_2 , con vanadato amónico en medio ácido porque es un método selectivo.
- Termómetro calibrado para comprobar la constancia de la temperatura.
- pH-metro para ver los cambios en el pH.
- Potencial redox, por inmersión de electrodo para comprobar sus variaciones.

La elección de las variables a seguir y los métodos analíticos a utilizar queda ampliamente detallada en el capítulo del estudio del arte (apartados 1.8.5 y 1.8.7).

2.2. Determinación de la SMT mediante HPLC

Fundamento:

La cromatografía engloba a un conjunto de técnicas basadas en la separación de los componentes de una mezcla y su posterior detección.

Las técnicas cromatográficas son muy variadas, pero en todas ellas hay una fase móvil que consiste en un fluido (gas o líquido) que arrastra a la muestra a través de una fase estacionaria que se trata de un sólido o un líquido fijado en un sólido.

Los componentes de la mezcla interactúan en distinta forma con la fase estacionaria y con la fase móvil. De este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando. Después de haber pasado los componentes por la fase estacionaria y haberse separado pasan por un detector que genera una señal que puede depender de la concentración y del tipo de compuesto.

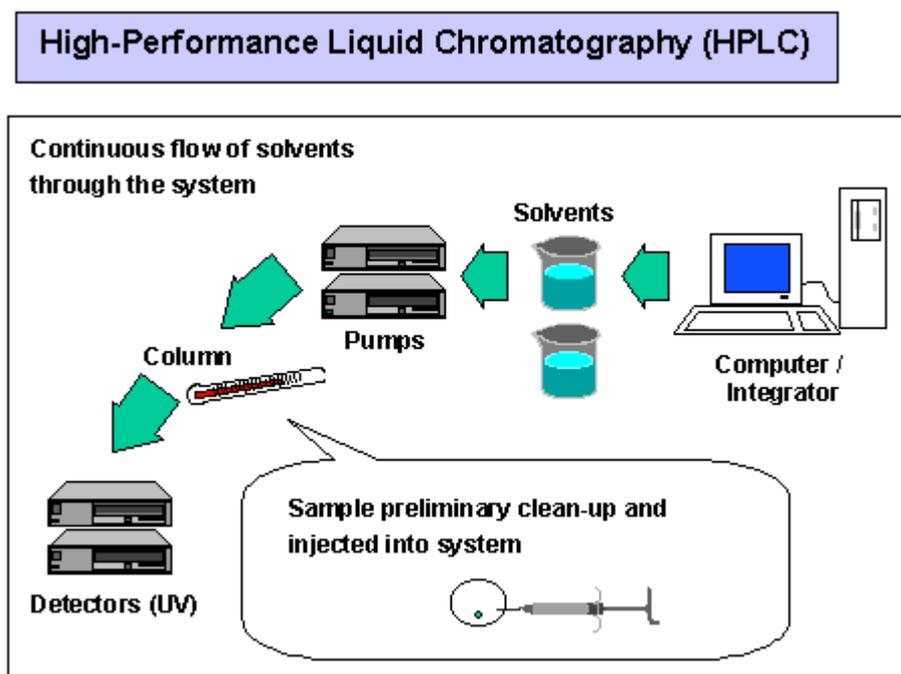


Figura 36. Representación básica de los componentes de un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC).

El detector dará una señal eléctrica como resultado de la medida de alguna propiedad de los analitos y/o de la fase móvil.

Detector UV-VIS: mide la absorbancia de la fase móvil en el rango UV-Visible. La zona de longitudes de onda entre 200 y 350 nm corresponde al UV y se suele trabajar con una lámpara de deuterio, mientras que la zona de longitudes de onda entre 350 y 800 nm corresponde a la región del visible y se suele trabajar con una lámpara de tungsteno

Procedimiento:

Ha sido usado un equipo Agilent 1100, equipado con un desgasificador para la fase móvil, una bomba cuaternaria, un inyector automático termostatzado, un horno para la columna y un detector UV diode array.

Las condiciones cromatográficas fueron:

- Una columna cromatográfica C18 Spherisorb ODS de 5 μm 0,46 x 25 cm, mantenida a 15 $^{\circ}\text{C}$.
- El detector diode array se ajustó a 270 nm.
- Las muestras inyectadas fueron eluidas mediante agua (de grado miliQ)/acetonitrilo, 55:45.
- El flujo se ajustó a 1,5 ml/min.
- El tiempo de retención de la Sulfametazina en estas condiciones fue de 2,2 min.

La calibración se hizo por duplicado, mediante disoluciones del patrón SMT, preparadas a 5, 10, 25 y 50 ppm.

El coeficiente de la regresión lineal fue: $R^2 = 0,9999$.

2.3. Determinación de la SMT mediante espectrofotometría UV

Fundamento:

La espectrofotometría UV se utiliza para realizar análisis cualitativos y cuantitativos del rango de espectro del UV-VIS.

El equipo utilizado tiene un haz monocromático que pasa a través de un paso óptico determinado de muestra. En el modo de barrido en longitud de onda, este varía a través del tiempo permitiendo al espectrofotómetro crear el espectro característico de la muestra (absorbancia frente a longitud de onda). Su funcionamiento se basa en la ley de Bourguer, Lambert y Beer, los cuales establecieron relaciones de la variación de la intensidad de luz transmitida por una muestra con el espesor o con la concentración de ella, para materiales translúcidos.

El registro de la variación del coeficiente de absortividad molar, o de absorbancia, o de transmitancia, en función de la longitud de onda da origen al *espectro* o *curva espectral* que indica las características de adsorción de la sustancia con relación a la longitud de onda.

Espectrofotómetro básico:

Se pueden observar en la figura 37 los elementos que forman un espectrofotómetro básico: una fuente de luz, un selector de longitudes de onda o monocromador, un compartimento para la muestra y un registrador.

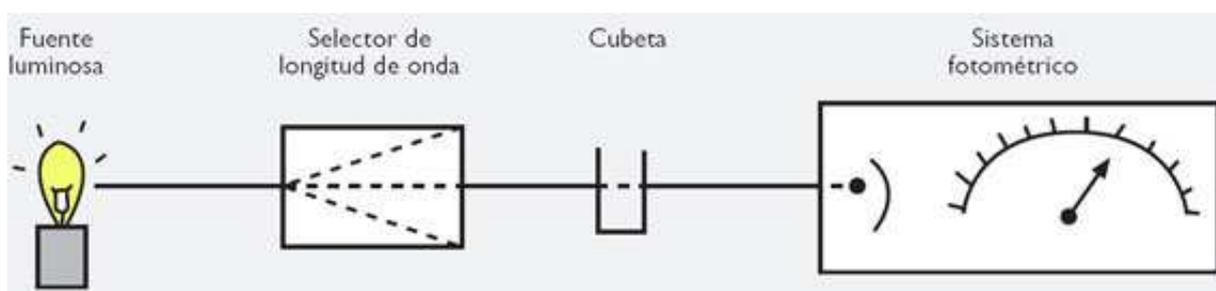


Figura 37. Elementos que forman un espectrofotómetro.

La muestra se coloca en el compartimento adecuado y en el interior de una cubeta. A medida que la luz atraviesa la solución, la intensidad de luz disminuye debido a la absorción de la especie y por tanto, la luz que golpea el detector es

menos intensa, que si la especie estuviera ausente. El detector se encarga de convertir la energía luminosa en energía eléctrica (como una célula solar).

Sistema óptico:

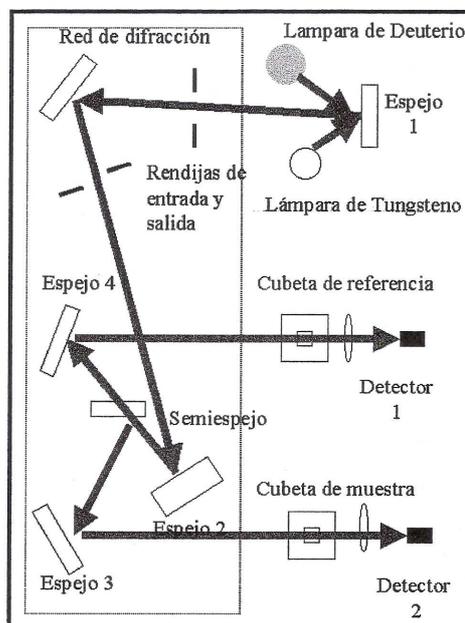


Figura 38. Funcionamiento del sistema óptico del equipo empleado

El espectro luminoso emitido por la lámpara de deuterio o la de tungsteno se direcciona mediante el espejo de condensación (Mirror 1) a través de la rendija de entrada al monocromador. La red de difracción toroidal dispersa la energía en haces monocromáticos a través de la rendija de salida y el filtro hacia el espejo toroidal (Mirror 2). El haz se refleja en este último y se divide mediante el espejo semitransparente en los haces de muestra y referencia. Una vez que estas son atravesadas, mediante las lentes condensadoras (Lens 1 y 2) se enfocan en los detectores de fotodios de silicio y son convertidos en señales electrónicas.

El espectrofotómetro utilizado es de la marca Hitachi, modelo U-2001, el cual utiliza una red de difracción de alta eficacia que crea un efecto monocromador (dispersa la luz de la fuente en longitudes de onda individuales) de alto coeficiente de energía y baja luz dispersa. En este equipo se emplea un semiespejo en lugar de un espejo rotatorio (muy común en otros equipos) para reducir las partes móviles y mejorar así la estabilidad y eficiencia del monocromador.

Selección de solventes:

Los solventes que se empleen para la preparativa de las muestras a analizar han de cumplir 3 condiciones básicas para poder obtener buenos resultados espectrofotométricos:

- El solvente debe absorber poco en la región espectral donde absorba la muestra.
- El solvente no ha de interactuar con el soluto.
- El solvente debe mostrar poca volatilidad.

Aplicaciones y metodología:

La espectroscopia UV-VIS se usa para:

- Recoger un espectro de una muestra para su caracterización e identificación.
- Recoger los valores de absorción de diferentes patrones y compararlos con los de las muestras para determinar los valores de concentración de un único componente.
- Medir la absorbancia frente a patrones para cuantificar multicomponentes.
- Observar el cambio de absorbancia en el tiempo y monitorizar el progreso de una reacción.

Procedimiento:

Tabla 10. Descripción del espectrofotómetro utilizado.

Instrumento:	Espectrofotómetro UV-VIS
Marca:	Hitachi
Modelo:	U-2001
PNT	UV-LAMBDA-2 (EUETIB)



Figura 39. Fotografía del espectrofotómetro utilizado.

Determinación de SMT mediante espectrofotometría UV :

Método SCAN:

Para realizar un barrido o scan se ha de seleccionar el método adecuado y modificar los parámetros necesarios en función de las características deseadas.

- Seleccionar las opciones: CON, ABS ó %T.
- Introducir la longitud de onda máxima.
- Introducir la longitud de onda mínima.
- Seleccionar la velocidad de barrido. (dentro de las diferentes opciones).
- Seleccionar el tipo de luz: UV / VIS / OFF ó VIS+UV.
- Seleccionar el número de muestras a leer.
- Seleccionar diversos parámetros menos decisivos para la lectura (ver PNT del instrumento facilitado por la EUETIB: PNT UV-LAMBDA-2 apartado 4.3.2.)

Método longitud de onda fija:

Para realizar una o diversas lecturas a una longitud de onda fija se ha de seleccionar el método adecuado y modificar los parámetros necesarios en función de las características deseadas.

- Seleccionar las opciones: CONC, ABS, %T...
- Introducir la longitud de onda requerida.
- Seleccionar el tipo de luz: UV, VIS ó VIS+UV.
- Seleccionar el número de muestras a leer.
- Seleccionar diversos parámetros menos decisivos para la lectura (ver PNT del instrumento facilitado por la EUETIB: PNT UV-LAMBDA-2 apartado 4.3.6.)
- Hacer un autocero antes de iniciar la lectura de las muestras.

Observaciones: utilizar cubetas de cuarzo para las lecturas de UV ya que las de plástico absorben en este rango y de plástico para las de visible porque no interfiere en esta medida.

2.4. Determinación del TOC

Fundamento:

El analizador de TOC, basa su funcionamiento en una oxidación por combustión catalítica y detección por infrarrojo no dispersivo.

La señal del detector del IR genera un pico, cuya área es proporcional a la concentración de TC (carbono total) e IC (carbono inorgánico). Para realizar la medida de TOC, se debe oxidar previamente la muestra con el fin de convertir todas las formas de carbono en CO₂. Para las mediciones de IC, el sistema añade automáticamente a las muestras ácido y las purga con aire de alta pureza. De esta manera al disminuir el pH y burbujear aire se provoca la generación de CO₂ a partir de carbonatos y bicarbonatos, el cual es arrastrado por el aire al detector.

El volumen de muestra se inyecta sobre un catalizador que está a 680° C. El vapor de agua generado, que interfiere absorbiendo al infrarrojo, se elimina mediante condensación, enfriando el gas. La alta especificidad de la técnica de detección se debe a que los espectros infrarrojos son característicos de cada sustancia, presentando las muestras gaseosas espectros con máximos agudos

La medida del TOC (carbono Orgánico Total) se realiza por diferencia entre TC e IC.

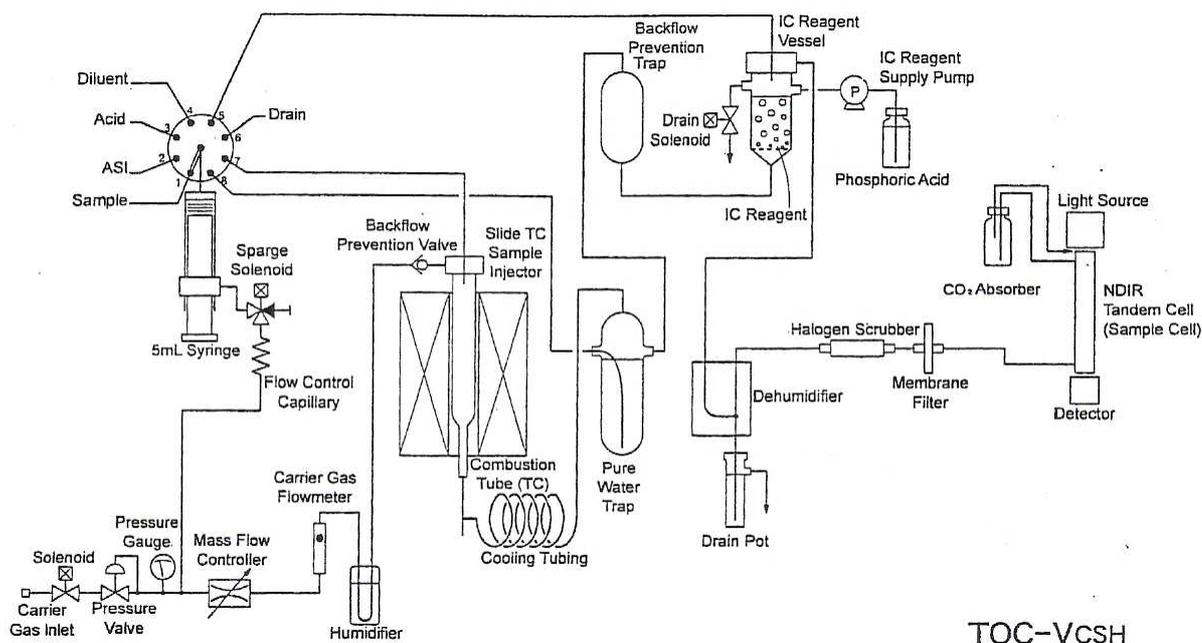


Figura 40. Esquema de funcionamiento del analizador de TOC-VCSH.

Procedimiento:

Tabla 11. Descripción del analizador de TOC utilizado.

Instrumento:	Analizador de TOC
Marca:	Shimadzu
Modelo:	VCSH/CSN



Figura 41a. TOC utilizado para los análisis.



Figura 41b. Detalle de la muestra pinchada.

- Abrir la llave de aire sintético y ajustar a 2.5 bar de presión
- Encender (botón ON/OFF) el equipo
- Comprobar:
 - Nivel del depósito interno de agua (entre Lo y Hi)
 - Nivel de agua del "drain pot" interno lleno.
 - Nivel de HCl 2M del depósito externo.
 - Nivel de agua de dilución del depósito externo.
- Encender el horno
- Dejar estabilizar el equipo
- Introducir las rectas de calibrado con las que se va a trabajar (del TC y del IC) que en nuestro caso se utilizan las 2 rectas de 50 ppm.
- Medir el Carbono Total (TC) de la muestra y posteriormente el Carbono Inorgánico (IC) de la muestra. Al finalizar esta lectura aparecerá el resultado del TOC.
- Apagar el equipo y cerrar la llave de aire al finalizar los análisis correspondientes.

Recomendaciones de trabajo:

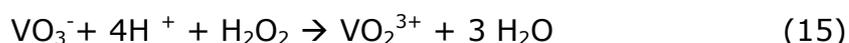
- Hacer 20 inyecciones de agua ultrapura después de la lectura de las muestras para limpiar el catalizador
- No trabajar con muestras a pH < 2
- No trabajar con muestras a pH > 12
- Diluir las muestras si tienen un elevado contenido en sales.
- Tapar los recipientes (muestras y patrones) para evitar la absorción de CO₂ ambiental.

2.5. Determinación de H₂O₂ mediante espectrofotometría Visible

Fundamento:

Método espectrofotométrico desarrollado para la determinación de peróxido de hidrógeno durante reacciones de fotodegradación. La concentración de peróxido residual durante la degradación de compuestos orgánicos en técnicas de oxidación avanzadas es un parámetro importante a evaluar.

El método está basado en la reacción de peróxido de hidrógeno con metavanadato amónico en medio ácido, que causa la formación del catión peroxovanadio (VO₂³⁺), que es de un color rojo-naranja y presenta un máximo de absorbancia en 450 nm.



En la reacción el vanadato (VO₃⁻) se oxida a peroxovanadio (VO₂³⁺) y el peróxido de hidrógeno se reduce a agua.

En el método se añade un exceso de vanadato amónico para que reaccione todo el peróxido. Como resultado la concentración final de peroxovanadio es igual a la concentración inicial de peróxido de hidrógeno por la estequiometría de la reacción y cuantificando la concentración de peroxovanadio final se sabe cual era la concentración de peróxido de hidrógeno inicial. [VO₃⁻] = [H₂O₂]

La absorción a 450 nm es proporcional a la $[\text{VO}_3^-]$ lo que permite su cuantificación mediante espectrofotometría UV-visible.

La valoración del H_2O_2 con permanganato es un método convencional estandarizado, sin embargo, no es recomendable usar este método para el seguimiento de las muestras de reacciones photo-Fenton porque el Fe^{2+} reacciona también con el permanganato, lo cual interfiere en la determinación de peróxido.

Procedimiento:

Tabla 12 Descripción del espectrofotómetro utilizado para la determinación del peróxido.

Instrumento:	Espectrofotómetro UV-VIS
Marca:	Hitachi
Modelo:	U-2001

Procedimiento para el funcionamiento del espectrofotómetro a longitud de onda fija. Ver apartado 2.3.

2.6. Determinación del pH y Potencial Redox mediante electrodos específicos.

Fundamento:

La potenciometría es una técnica analítica que permite cuantificar la concentración de una sustancia en disolución relacionando su actividad iónica con la fuerza electromotriz existente en la célula electroquímica con la que entra en contacto.

El electrodo selectivo de pH se usa para medir los niveles de hidrógeno e hidróxido en solución acuosa. Este electrodo tiene uno de referencia interna (Ag/AgCl) sumergido en un tampón con sales de Cl^- (pH=7) con una membrana de vidrio. Al introducir el electrodo en una disolución a analizar, hay un intercambio de iones H^+ y Na^+ . Dentro y fuera de la membrana tenemos diferentes concentraciones de H^+ y por tanto distinto intercambio, y esto origina la diferencia de potencial referida al electrodo de referencia interno.

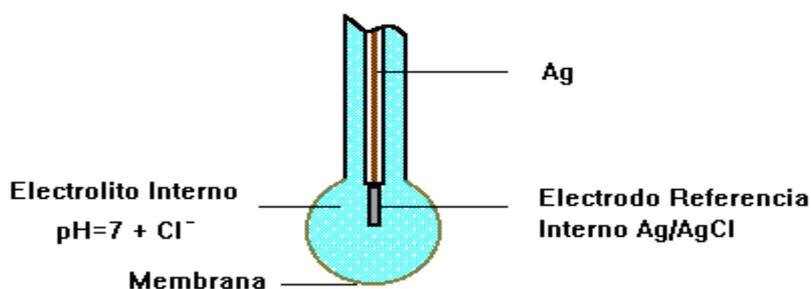


Figura 42. Ejemplo del esquema de un pH-metro

El potencial de óxido-reducción (P.O.R.) es una indicación del carácter oxidante o reductor de una sustancia. Para medirlo se utiliza pH-metro midiendo mV y un electrodo metálico de platino u oro. El de platino se suele utilizar en soluciones fuertemente oxidantes y el de oro en soluciones fuertemente ácidas.

Procedimientos:

Tabla 13 Descripción de los ph-metros utilizados.

Instrumento:	pH-metro/mV
Marca:	Crison
Modelo:	GLP22(pH), micro pH 2001 (mV)



Figura 43. pH-metro y potencial redox utilizados

Procedimiento para la determinación del pH:

- Colocar el electrodo en el equipo (GLP22).
- Calibrar el electrodo con los tampones de pH 4 y 7.
- Colocar el electrodo de tal forma que quede sumergido en el líquido a analizar.
- Mover las flechas (arriba o abajo) hasta llegar al modo "medir".
- Apretar la tecla "enter" para realizar la lectura.
- Lavar y secar cuidadosamente después de su uso.
- Desconectar el electrodo y guardar con la solución de KCl 3M apropiada.

Procedimiento para la determinación del potencial redox:

- Colocar el electrodo en el equipo (micro pH 2001).
- Rellenar el electrodo con la solución interna (KCl 3M) en caso de no estar lleno.
- Colocar el electrodo de tal forma que quede sumergido en el líquido a analizar y sin tapón.
- Para medir apretar la tecla "mV".
- Lavar y secar cuidadosamente después de su uso.
- Desconectar el electrodo y guardar con la solución de KCl apropiada.

2.7. Método experimental

2.7.1. Montaje y material auxiliar

A continuación se presenta una fotografía donde se puede observar el montaje en el laboratorio.

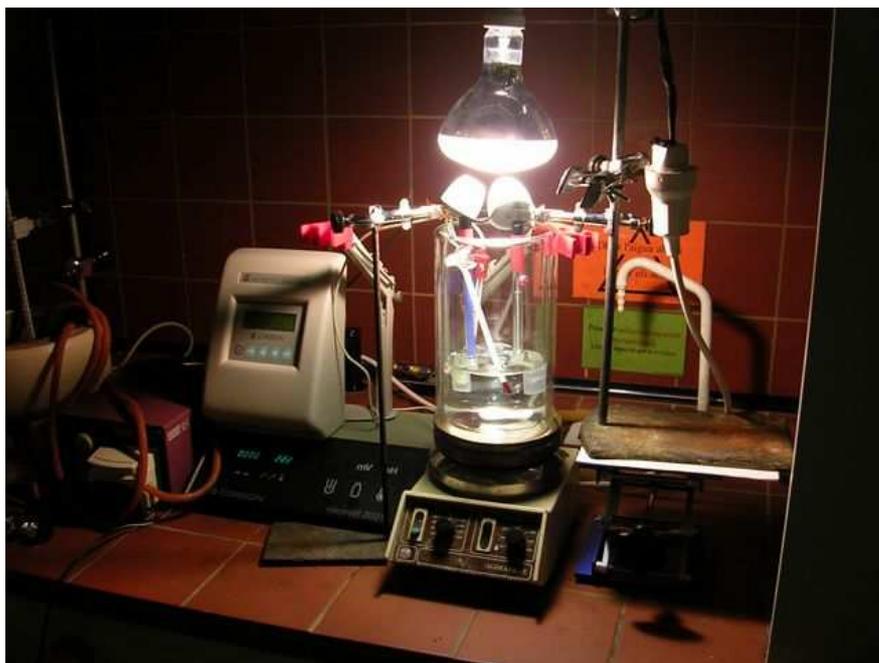


Figura 44. Fotografía del montaje en el laboratorio.

La lámpara utilizada es del tipo Ultra-Vitalux®, Osram, 300 W con un filamento de tungsteno, que produce una luz parecida a la solar. El espectro de radiación de la lámpara empleada va desde los 400 nm hasta los 550 nm.

- Se decide colocar unos crisoles cerámicos sobre los electrodos para protegerlos del fuerte calor que desprende la lámpara, y evitar así que puedan sufrir daños los cables.
- Se decide colocar el pie de sujeción de la lámpara sobre un soporte elevador, para poder trabajar con mayor comodidad a la hora de la extracción de muestras y para poder graduar de forma más simple la altura de la luz.
- Debido a la potencia lumínica de la lámpara, se decide cubrir con papeles los vidrios de la campana para evitar deslumbramientos mientras los experimentos están en marcha.
- Las conexiones eléctricas se sitúan lo más alejadas posible del tanque encamisado, para reducir el riesgo de cortocircuito.

2.7.2. Reactivos

Tabla 14. Reactivos utilizados para los experimentos.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	REACTIVOS PARA POA DE SMT		REACTIVOS PARA ANÁLISIS					
		SMT	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ O ₂	NH ₄ VO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH	KMnO ₄	Na ₂ C ₂ O ₄
Peligrosidad		Nocivo (Xn)	Nocivo (Xn)	Nocivo (Xn)	Tóxico (T)	Corrosivo (C)	Corrosivo (C)	Comburente (O)	Nocivo (Xn)
Estado Físico		Sólido	Sólido	Líquido	Sólido	Líquido	Sólido	Sólido	Sólido
Color			verde azulado	incoloro	incoloro amarillento	incoloro	incoloro	violeta	blanco
Olor			inodoro	característico	inodoro	inodoro	inodoro	inodoro	inodoro
pH a 20 °C			entre 3 y 4	entre 2 y 4	6,5	0,3	14	entre 7 y 9	8
Peso molecular	g/mol	278,32	278,02	34,01	116,98	98,08	40,00	158,04	134,01
Riqueza	% (p/p)	100	100		100	96	100	100	100
Concentración	% (p/v)			30					
Densidad a 20 °C	g/cm ³		1,89	1,10	2,30	1,84	2,13	2,7	2,27
Punto de Fusión	°C	198,5	> 60	-26	200	-15	323	> 240	250-270
Punto de Ebullición	°C			107		310	1390		
Descomposición térmica	°C		> 300	> 50	> 150	338			
Solubilidad en agua a 20 °C	g/l	aprox 0,1	400	Soluble	5,1	Soluble	1090	64	37
Factor		1	1	0,9299	1	1	1	1	1

Ver fichas de seguridad de cada uno de los reactivos en el anexo II.

2.7.3. Registro de los experimentos

Con el objetivo de garantizar la trazabilidad de todos los experimentos y muestras tomadas se utilizará el método de codificación siguiente:

- Cada experimento se nombrará como SMT.00, SMT.01, SMT.02, etc.
- Cada muestra almacenada de un experimento se nombrará como 01.00, 01.01, 01.02, etc., siguiendo el orden de extracción.

Además, para facilitar el registro de los datos primarios, se utilizarán formatos preestablecidos. Ver anexo V datos primarios de los experimentos.

2.7.4. Calibración y desarrollo de métodos analíticos

Para poder llevar a cabo los experimentos, es requisito previo poner a punto los métodos analíticos para poder medir de forma objetiva las variables de los experimentos. Para ello es necesario seguir el siguiente orden de trabajo:

- a) Calibrar y/o verificar los instrumentos de medida.
- b) Rectas de calibrado de los analitos.
- c) Metodología de toma de muestras y diluciones requeridas.
- d) Estudios de interferencias.
- e) Estudios de solubilidad y estabilidad.

2.7.5. Seguridad y medio ambiente

Es necesario interiorizar la filosofía de prevención de riesgos y la responsabilidad social que ello conlleva.

Es conveniente considerar unos elementos de seguridad (Punto 1), seguir unas normas básicas de laboratorio (Punto 2), unas normas de trabajo cuando se manipulen productos químicos (Punto 3) y respetar el medio ambiente (Punto 4), además de intentar ahorrar y reciclar las sustancias y materiales utilizados en la medida de lo posible. Es conveniente conocer las actuaciones básicas en caso de accidente (Punto 5).

1. Elementos de seguridad: Antes de empezar a trabajar en el laboratorio, se han de comprobar los siguientes puntos:
 - Situación de las salidas del laboratorio.
 - Situación de los elementos de seguridad: lava-ojos, ducha, extintores y mantas ignífugas.
 - Situación de los recipientes para la recogida de residuos líquidos y sólidos.
 - Conocer los procedimientos de eliminación de residuos.
 - Conocer las normas básicas de laboratorio.

- Saber que hacer en caso de accidente (contacto de reactivos con la piel, derrames,...)

2. Normas básicas del laboratorio:

- Uso obligatorio de bata y gafas de seguridad en el laboratorio.
- Guantes para manipular los productos químicos que lo requieran.
- No es recomendable utilizar lentillas porque en caso de salpicadura en los ojos son difíciles de quitar y además se pueden acumular gases que pueden irritar los ojos.
- No es recomendable llevar pantalones cortos y zapatos descubiertos porque en caso de salpicadura o derramamientos se pueden producir heridas en la piel.
- No se puede correr ni saltar en el laboratorio.
- Les personas con pelo largo, deberán llevarlo recogido.
- Se debe mantener el lugar de trabajo limpio y ordenado para evitar derramar o romper el material de laboratorio.
- Está prohibido comer y beber en el laboratorio.

3. Normas para trabajar con productos químicos:

- Antes de utilizar un producto químico, se debe leer la etiqueta (símbolos de peligrosidad, fichas de seguridad y Productos Químicos Peligrosos, frases de los riesgos que presentan (Frases R) y frases de las medidas de seguridad a tener en cuenta (Frases S)) y, si fuera necesario, consultar las fichas de seguridad.
- No se debe que volver a introducir ningún reactivo al recipiente original, para evitar la contaminación del mismo.
- Los productos que desprendan vapores tóxicos o inflamables se tienen que manipular en la vitrina, usando el extractor de gases.
- Cuando se calienten líquidos, no se debe dirigir la abertura el recipiente hacia uno mismo o hacia otro compañero, ya que pueden producirse proyecciones del líquido debidas al borboteo.
- Siempre que se añada a un reactivo otro, ha de hacerse lentamente y con agitación.

4. Medio ambiente:

- No se tiene que tirar ningún producto por la pica sin neutralizar. Los residuos se almacenan en los depósitos habilitados a tal efecto.
- Los derrames de productos químicos se deben eliminar inmediatamente y de la forma adecuada (se sigue el procedimiento de laboratorio para derrames y residuos y/o las hojas de seguridad).

Todas las mezclas de reacción sobrantes tras cada sesión experimental serán depositadas en un recipiente de plástico de 25 litros. Una vez finalizado el proyecto dichas aguas serán tratadas para mineralización total con los parámetros obtenidos del estudio (concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de sulfato ferroso heptahidratado). A continuación se basificarán las aguas para que precipiten los cationes de hierro en forma de hidróxido férrico y para desplazar el ión amonio que se liberará en forma de amoníaco. El precipitado será filtrado y separado para ser desechado como residuo sólido. Finalmente se neutralizarán las aguas tratadas hasta pH neutro y se podrán desechar directamente por el desagüe.

Todas las disoluciones desechables que contengan vanadio se guardarán en un recipiente de plástico de 1 litro. Finalizado el proyecto se precipitará el vanadio por adición de sosa cáustica, se filtrará el precipitado y se desechará como residuo sólido. Finalmente, después de neutralizar el agua tratada se desechará por el desagüe.

5. Actuaciones en caso de accidente: la norma básica es actuar de forma inmediata para minimizar las consecuencias pero sin precipitación. Se debe actuar aplicando el PAS: Proteger, Avisar y Socorrer.

Capítulo 3: Estudio inicial del sistema (PFC-1)

3.1. Planificación del estudio inicial

La planificación llevada a cabo en el PFC-1 es la siguiente:

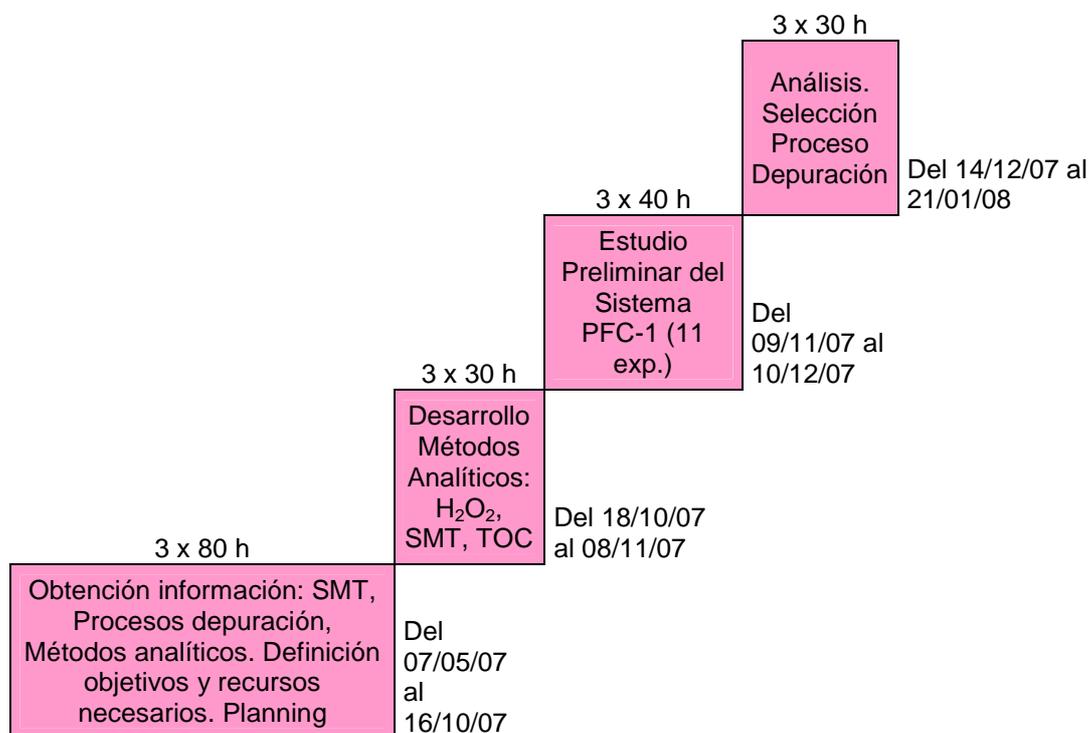


Figura 45. Planning de trabajo PFC-1

El desarrollo experimental del PFC-1 para conocer el Sistema, se realiza según la planificación con los siguientes objetivos:

1. Realizar una serie de experimentos preliminares para ver como podemos mantener estable la temperatura y habituarnos al montaje. Se pretenden realizar todos los experimentos con la misma temperatura interior y fijar esta alrededor de los 19 °C. Experimentos SMT.00 y SMT.01

Poner a punto los métodos analíticos para poder medir de forma objetiva las variables de los experimentos.

Las rectas de calibrado de los analitos se han realizado en los rangos aconsejados por la bibliografía y posteriormente se ha diseñado la dilución de las muestras para que la concentración del analito esté dentro de las rectas de calibrado.

2. Aplicar metodos físico-químicos convencionales de purificación para conocer mejor el sistema. Si los métodos fisico-químicos convencionales fuesen efectivos no sería viable aplicar los métodos avanzados de oxidación por su mayor coste económico. Experimento SMT.10

3. Blancos de Foto-Fenton con contaminante SMT para comprobar si son necesarios la luz, el peróxido de hidrógeno y el catalizador o bien si se obtienen buenos resultados con sólo uno o dos de dichos elementos. Esta sección la integran los experimentos del SMT.02 al SMT.07 (ambos inclusive).
4. Realizar 2 experimentos completos Foto-Fenton, que corresponden al SMT.08 y al SMT.09.

Planificación inicial de las tareas y fechas de realización de las mismas

Tabla 15. Verificación de los instrumentos de medida.

Código	CALIBRACIÓN INSTRUMENTOS	Fecha
CAL.01	Termómetros de alcohol (a 0 y 100 °C)	18/10/07
CAL.02	Termómetros de alcohol (a temperatura entre 0 y 100 °C)	22/10/07
CAL.03	Verificación UV a 260 nm (escaneado de disolución de SMT)	29/10/07
CAL.04	Verificación Visible a 450 nm (escaneado de peroxovanadato)	05/11/07
CAL.05	Jeringas de 1 ml, 2 ml y 5 ml (pesada del vaciado máximo)	05/11/07
CAL.06	Micropipeta de 1 ml (pesada del vaciado máximo)	08/11/07

Tabla 16. Desarrollo de los métodos analíticos.

Código	MÉTODO ANALÍTICO (MA)	Fecha
MA.01	MA para analizar SMT por UV (Recta de calibrado)	29/10/07
MA.02	MA para analizar H ₂ O ₂ por visible (Recta de calibrado)	05/11/07
MA.03	MA para analizar el TOC (Recta de calibrado)	08/11/07
EE.01	Estudio de estabilidad de SMT disuelto en agua	05/11/07
EE.02	Estudio de estabilidad de SMT disuelto en agua	08/11/07
MTM.01	Metodología para la toma de muestras	08/11/07

Tabla 17. Planning para los experimentos.

Descripción	Exp	Fecha	SMT	Fe	Luz	H ₂ O ₂	Temp int	pH
Ensayos iniciales	SMT.00	22/10/07	No	No	Sí	No	21-35 °C	5
	SMT.01	25/10/07	No	No	Sí	No	21°C	5
BLANCOS DEL PROCESO FOTO-FENTON	SMT.02	12/11/07	50 ppm	50 ppm	No	No	17 °C	4,8-5
	SMT.03	15/11/07	50 ppm	No	Sí	No	17,5-19 °C	5,8
	SMT.04	22/11/07	50 ppm	No	No	600 ppm	19 °C	5,8
	SMT.05	10/12/07	50 ppm	50 ppm	Sí	No	17 °C	5,2
	SMT.06	03/12/07	50 ppm	50 ppm	No	600 ppm	17 °C	3
	SMT.07	10/12/07	50 ppm	No	Sí	600 ppm	17,8 °C	5,7
FOTO FENTON	SMT.08	29/11/07	50 ppm	50 ppm	Sí	600 ppm	18-19 °C	3
	SMT.09	10/12/07	50 ppm	25 ppm	Sí	300 ppm	18-19 °C	3,2

3.2. Desarrollo de los métodos analíticos

3.2.1. Calibración y verificación de los instrumentos de medida

Calibración termómetro

Se ha calibrado un termómetro a 0°C con hielo y con un termómetro patrón. Se ha introducido el termómetro a verificar y el termómetro patrón en el vaso utilizado para la reacción con la luz (simulando el procedimiento habitual pero sin mantener constante la temperatura). De esta forma se comprueba que los datos obtenidos del termómetro del laboratorio son concordantes con los del termómetro patrón, por lo tanto se decide utilizar dicho termómetro para comprobar la temperatura en los posteriores experimentos (ver los resultados en el anexo III).

Calibración pipetas:

Se ha verificado el correcto funcionamiento de la micropipeta de 1mL por los diferentes manipuladores. Para ello, se ha pesado un volumen de agua de 1 mL vaciando de la micropipeta en un vaso tarado en una balanza (ver los resultados en el anexo III).

Calibración jeringa:

Se ha verificado el correcto funcionamiento de diversas jeringas a diferentes volúmenes y por diferentes manipuladores. Para ello, se ha pesado un volumen de agua determinado vaciando la jeringa en un vaso tarado en una balanza (ver los resultados en el anexo III).

Tras las pruebas de volumen realizadas, decidimos utilizar la jeringa de 2mL a su máximo volumen ya que con ella podemos tomar 4 dosis para llenar los frascos de los que disponemos. De esta forma se pueden llevar a cabo diluciones $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{3}$ de solución SMT de forma rápida.

Se ha repetido el procedimiento anterior para la jeringa de 2mL en su máximo volumen. Cada miembro del grupo ha pesado tres veces el volumen correspondiente al vaciado de una jeringa de 2mL llena hasta el máximo en un vaso de precipitados tarado en una balanza (ver los resultados en el anexo III).

Verificación del espectrofotómetro UV-Visible

Verificación en el UV:

En esta verificación inicial hicimos un barrido de la sustancia patrón SMT para comprobar que se registrase un máximo de absorbancia a la longitud de onda de 260 nm, indicado en la bibliografía.

El equipo dio dos máximos de absorción: uno a 240 nm y otro a 260 nm

Verificación en el Visible:

En esta verificación inicial hicimos un barrido de peroxovandio resultante de la reacción entre peróxido de hidrógeno y vanadato para comprobar que se registrase un máximo de absorbancia a la longitud de onda de 450 nm, indicado en la bibliografía.

El equipo dio un máximo de absorción a 450 nm

Verificación del TOC

El TOC es verificado y calibrado por personal de laboratorio, según procedimiento correspondiente (ver apartado 2.4).

3.2.2. Rectas de calibrado de los analitos (SMT, H₂O₂, materia orgánica)

Curva de calibrado de SMT a 260nm y 240 nm en el espectro-UV:

Preparación de los patrones:

Se realiza una curva de calibrado (ver figura 40) entre 2 y 20 ppm y se lee en el espectrofotómetro a 260nm y a 240 nm con cubetas de cuarzo y frente a un blanco de agua según el procedimiento del apartado 1.10.2.

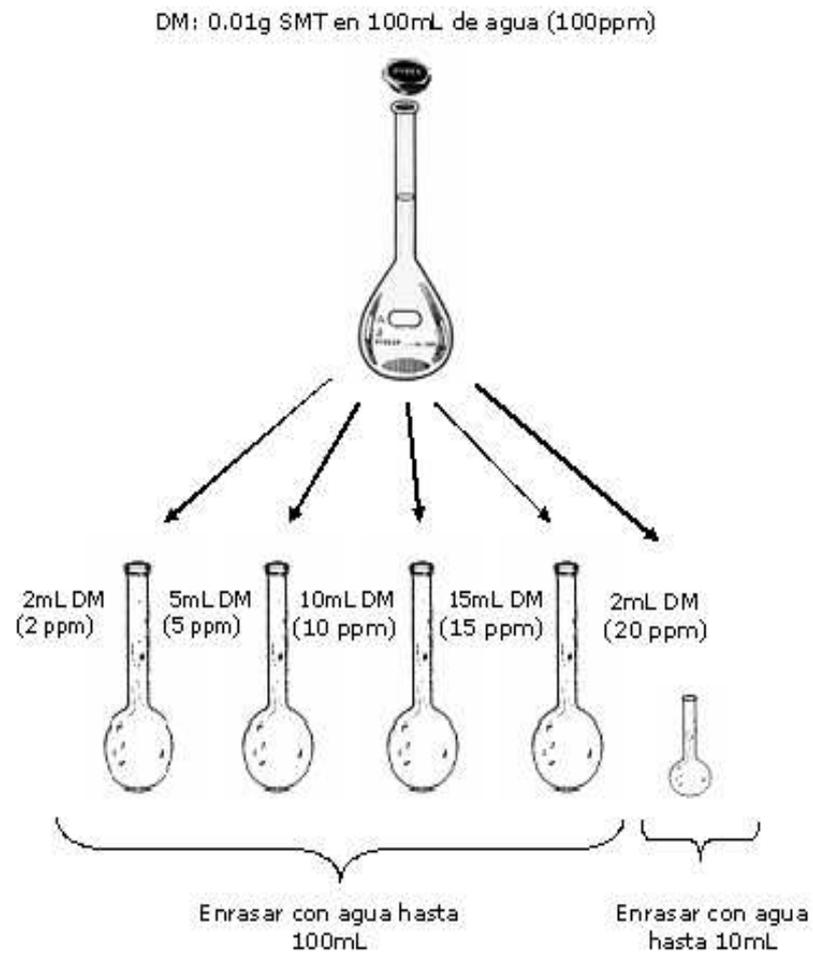
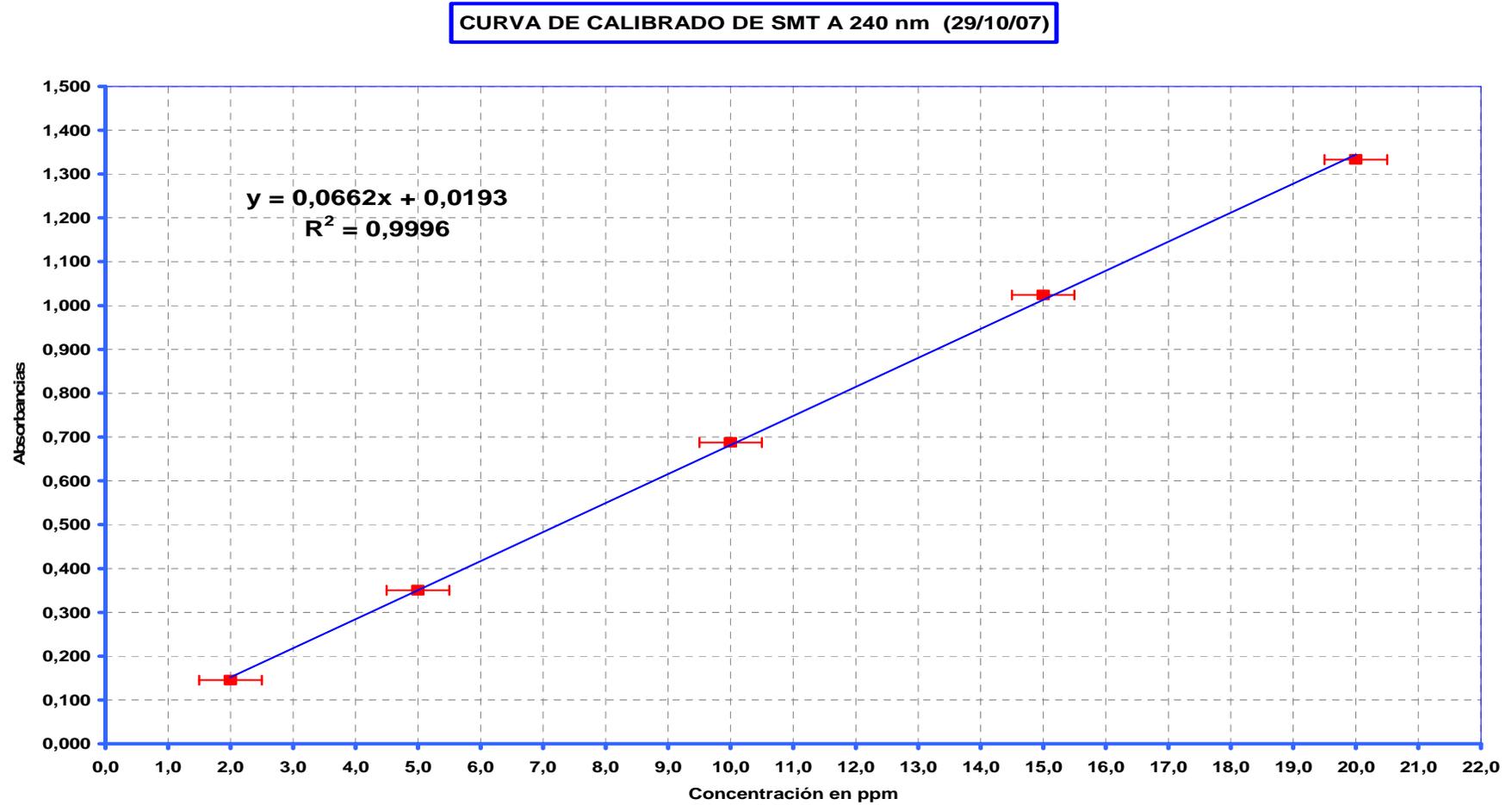
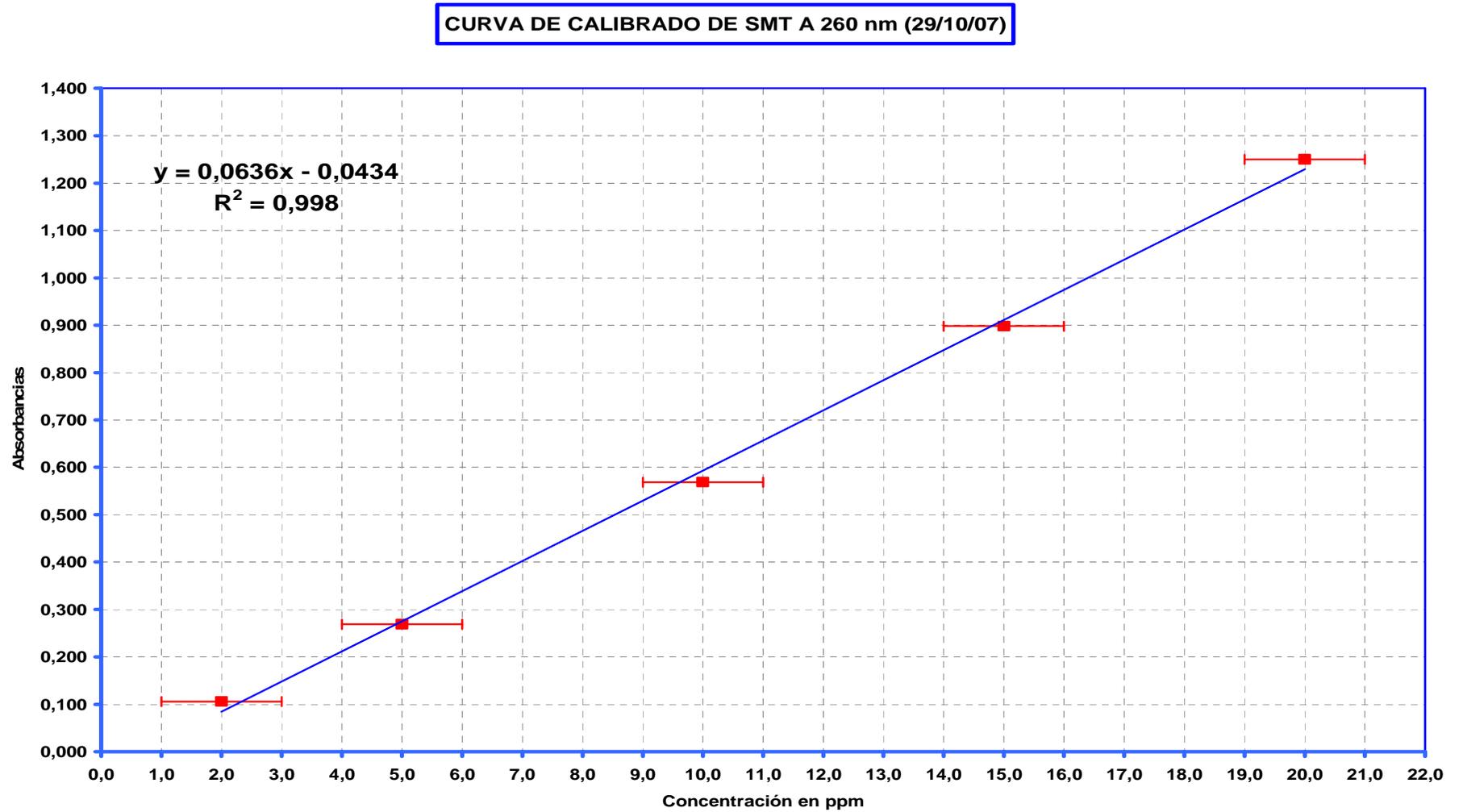


Figura 46. Resultados del correcto funcionamiento de la jeringa utilizada.

Gràfica calibrado SMT a 240 nm:



Gráfica calibrado SMT a 260nm:



Curva de calibrado de H₂O₂ a 450nm espectro-Visible:

Preparación de los reactivos:

Para la realización del análisis se han de tener en cuenta diversos aspectos, como son: la preparación y análisis de los diversos patrones y reactivos.

Preparación de una disolución de ácido sulfúrico 9 M

Cálculo del volumen de H₂SO₄ conc para preparar una Disolución 9 M

$$100\text{mL} \times \frac{9\text{moles}}{1000\text{mL}} \times \frac{98.08\text{g}}{1\text{mol}} \times \frac{100\text{g}\cdot\text{reactivo}}{96\text{g}\cdot\text{puro}} = 91.95\text{g de H}_2\text{SO}_4 \text{ conc (del 96\%)}$$

$$\text{Volumen: } \frac{91.95\text{g}}{1.84\frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 49.97\text{mL de H}_2\text{SO}_4 \text{ del 96\% en 100mL de agua}$$

Instrucciones para preparar la disolución:

- En un vaso de precipitados poner un volumen de agua tal que sea 50 ml menos del volumen total de la disolución.
- A continuación añadir lentamente el volumen calculado del reactivo sulfúrico concentrado.
- Cuando se haya enfriado enrasar con agua en un matraz aforado del volumen correspondiente

Preparación de una disolución ácida de sulfúrico (0,58 M) y de vanadato amónico (0,062 M):

Cálculo del peso en g de NH₄VO₃ y del volumen en ml del H₂SO₄ 9 M para preparar una disolución 0,062 M y 0,58 M respectivamente.

$$\frac{0.062\text{moles}}{1\text{L}} \times \frac{116.98\text{g}\cdot\text{puro}}{1\text{mol}} \times \frac{100\text{g}\cdot\text{reactivo}}{98.5\text{g}\cdot\text{puro}} = 7.3632\text{g NH}_4\text{VO}_3$$

Instrucciones para preparar la disolución

- En un vaso de precipitados pesar los gramos calculados de vanadato amónico. (7,3632g)
- Añadir sobre el vanadato amónico 64,4mL de sulfúrico 9 M.
- Calentar a 50 °C con agitación hasta disolución del vanadato amónico.
- Cuando se haya enfriado enrasar con agua en un matraz aforado de 1L.

NOTA: Se prepara la disolución 0,58 M sulfúrico y 0,062 M vanadato porque en el proceso de análisis se diluye 10ml a 100 ml y las concentraciones resultantes son 0,058 M sulfúrico y 0,0062 M vanadato (mejores concentraciones en un estudio para la determinación de peróxido por UV-Visible)

Preparación de los patrones:

Se realiza una curva de calibrado (ver figura 47) entre 3 y 150 ppm y se lee en el espectrofotómetro a 450nm con cubetas de plástico y frente a un blanco preparado igual que las diluciones pero sin añadir DM. Para su lectura se sigue el procedimiento del apartado 1.10.4.

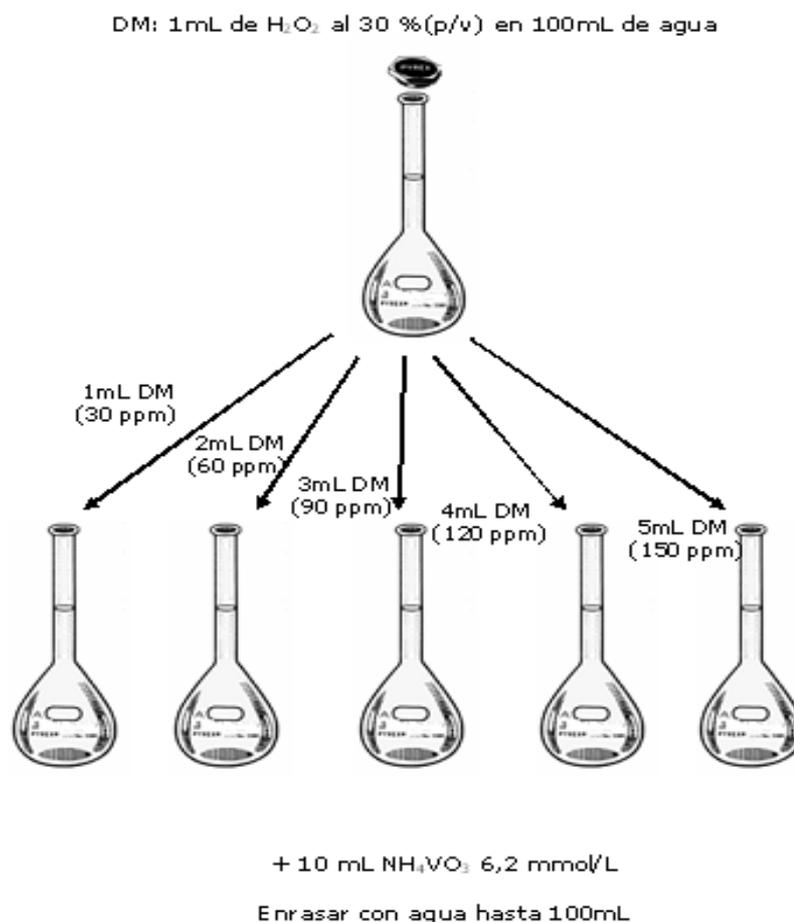


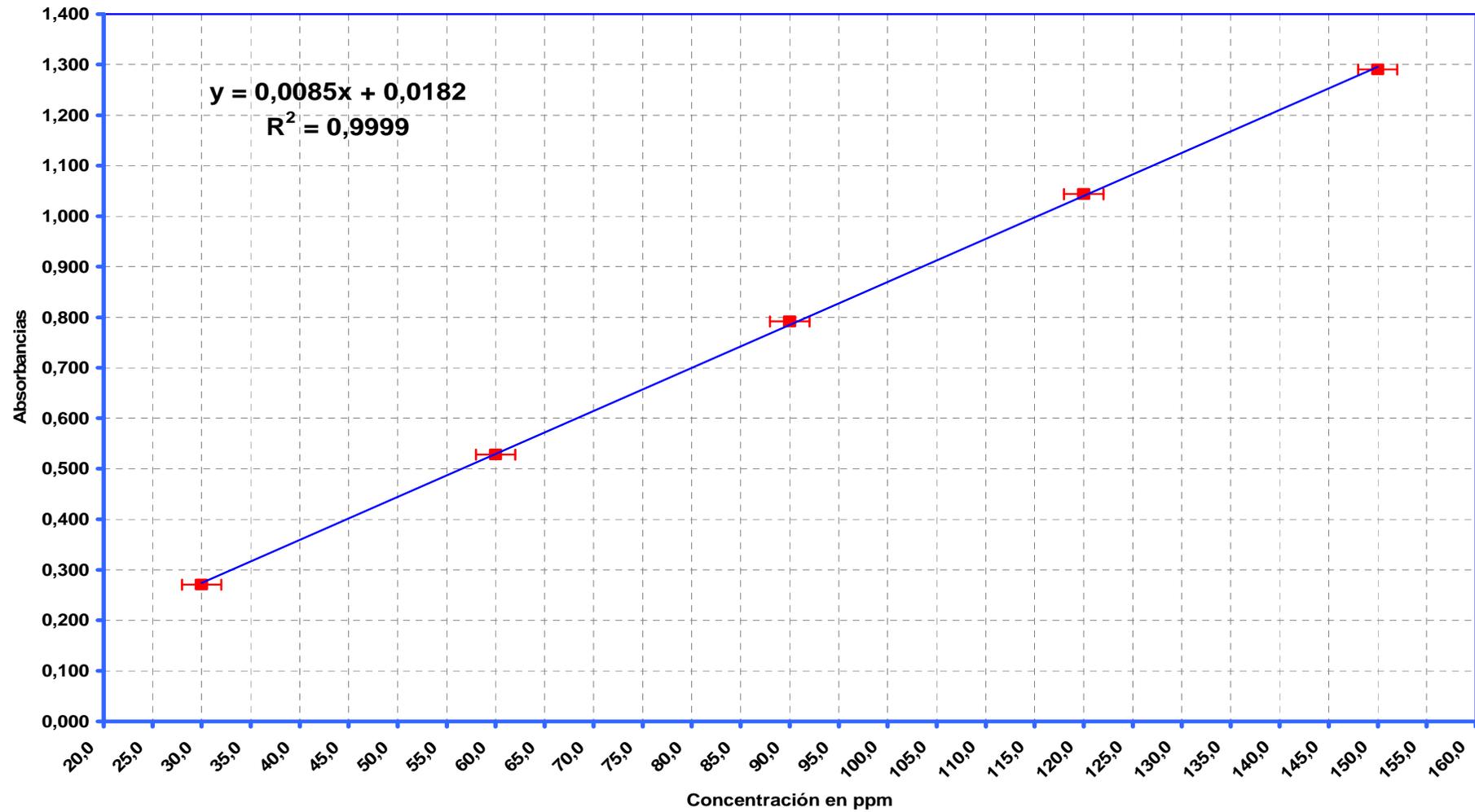
Figura 47. Esquema de realización de la curva de calibrado para el peróxido.

Tabla 18. Equivalencias entre ppm y mmol/L en las disoluciones de H₂O₂

Preparativa patrones	Concentración (ppm)	Concentración (mmol/L)
DM:1mL H ₂ O ₂ /100mL H ₂ O	3 ppm	0,09 mmol/L
1mL DM/100mL H ₂ O	30 ppm	0,9 mmol/L
2mL DM/100mL H ₂ O	60 ppm	1,8 mmol/L
3mL DM/100mL H ₂ O	90 ppm	2,6 mmol/L
4mL DM/100mL H ₂ O	120 ppm	3,5 mmol/L
5mL DM/100mL H ₂ O	150 ppm	4,4 mmol/L

Gràfica curva de calibrado de H₂O₂ a 450 nm:

CURVA DE CALIBRADO DE H₂O₂ A 450 nm (05/11/07)



Curva de calibrado del TOC

Se realiza una curva de calibrado entre 6 y 50 ppm y se lee en el analizador de TOC siguiendo el procedimiento del apartado 1.10.3.

Preparación de los patrones:

- DM: pesar 0,01 g de SMT y disolver en un matraz de 100mL con agua purificada.
- Patrón 50ppm: pipetear 5mL de la DM y diluir en un matraz de 10mL con agua purificada.
- Patrón 25ppm: pipetear 2,5 mL de DM y diluir en un matraz de 10mL con agua purificada.
- Patrón 12ppm: pipetear 3mL de DM y diluir en un matraz de 25 mL con agua purificada.
- Patrón 6ppm :pipetear 5 ml del Patrón 12ppm y diluir en un matraz de 10 mL con agua purificada.
- Blanco: agua purificada.

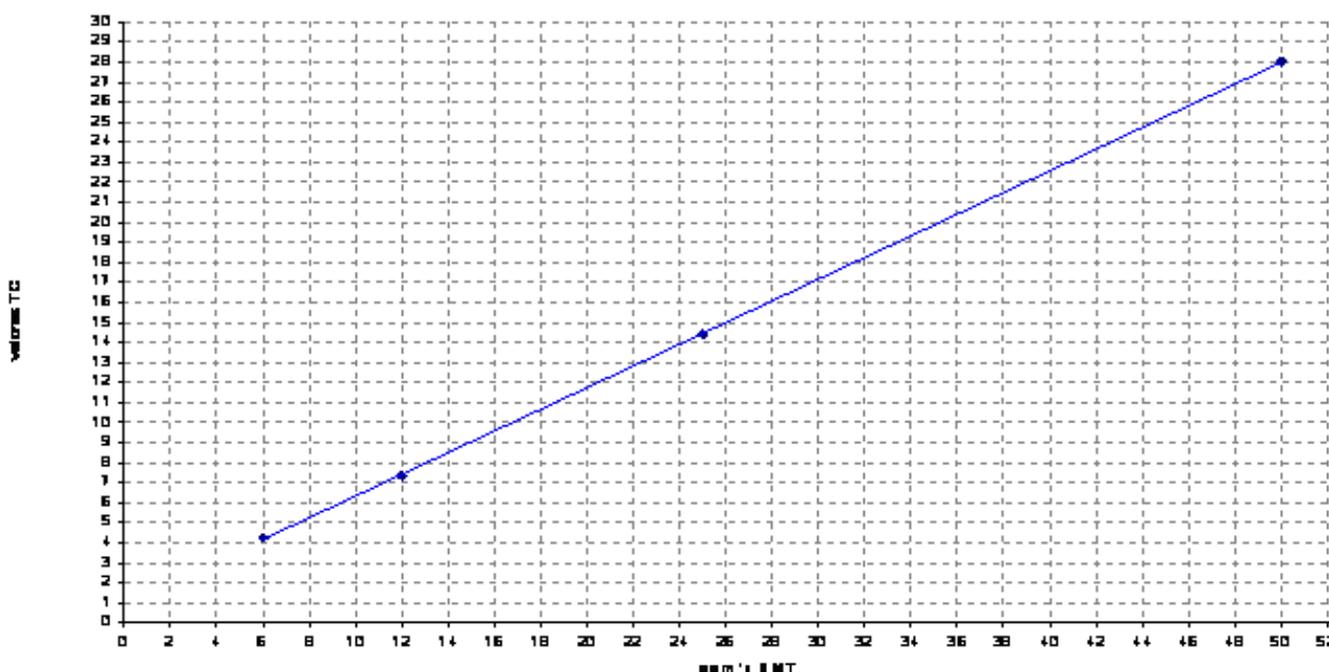
Tabla 19. Resultados de la calibración del TOC.

Patrones	TC		IC		TOC
	Área	Conc.(ppm)	Área	Conc.(ppm)	Conc.(ppm)
50 ppm	76,83	28,03	18,15	0,727	27,30
25 ppm	39,10	14,41	15,41	0,617	13,79
12 ppm	19,56	7,357	13,48	0,540	6,817
6 ppm	10,97	4,259	14,44	0,579	3,681
Blanco	4,003	1,745	12,59	0,504	1,241

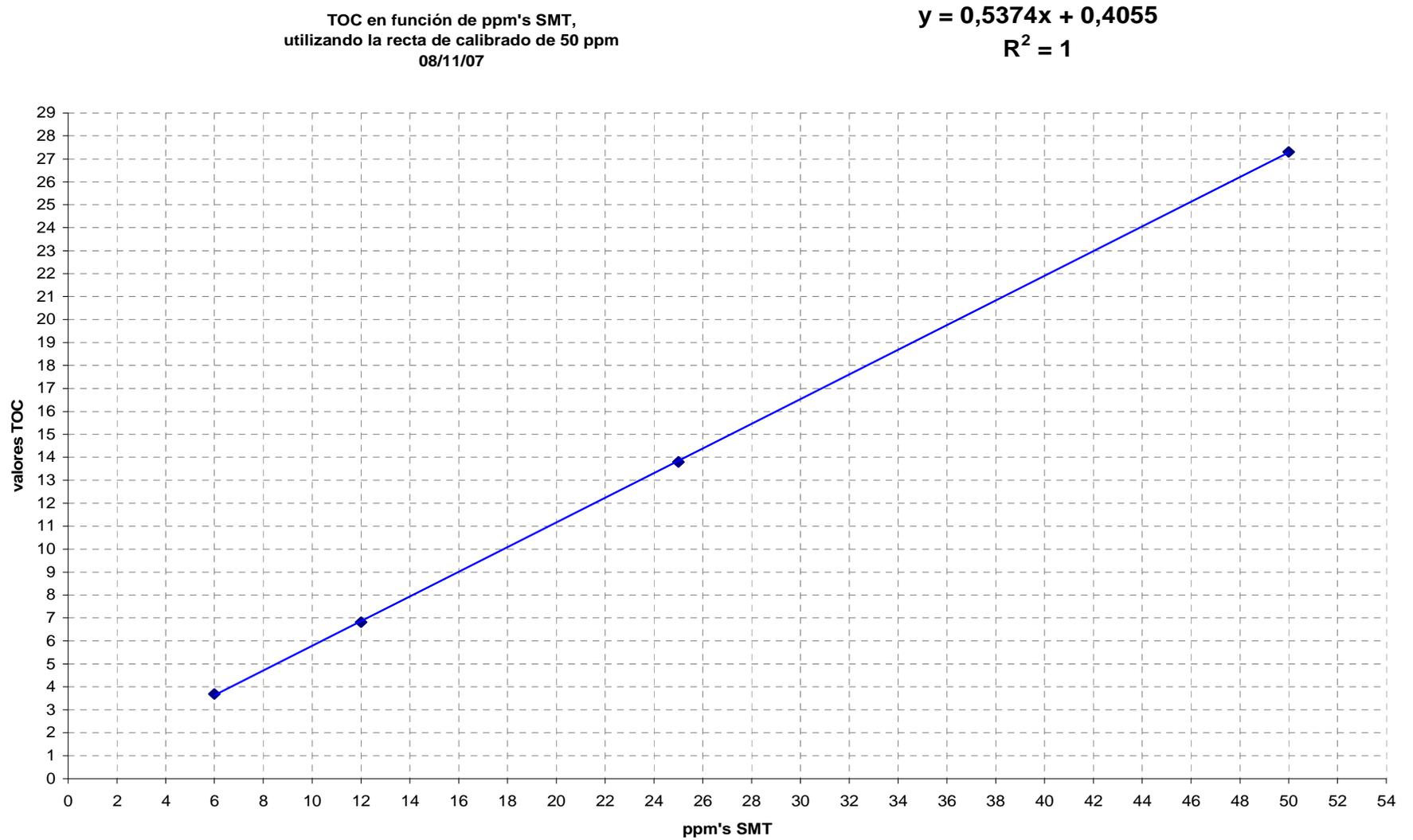
Gràfica de los resultados de TC:

$$y = 0,5413x + 0,9304$$

$$R^2 = 0,9999$$



Gràfica de la curva de calibrado del TOC:



3.2.3. Metodología de toma de muestra y diluciones requeridas

En cada instante en el que se cree conveniente tomar muestras se recoge 1 carga con una jeringuilla de 20mL, se coloca el contenido en un vaso de precipitados que se encuentra en un baño de frío (con hielo). De dicha muestra se extraerán las porciones necesarias para los distintos análisis o tratamientos que se van a realizar. Las tomas a realizar son las siguientes:

- Para HPLC: 1,5 mL con jeringuilla, que se deberá añadir a los viales escogidos para este tipo de muestras, que deberán estar previamente etiquetados y almacenados en la nevera. Posteriormente se guardan en el congelador.
- Para TOC: 1 jeringuilla de 10 mL, cuyo contenido se colocara en un vial de análisis del TOC. Esta muestra no debe ser diluida.
- Para UV: 1 jeringuilla de 2 ml a su carga máxima (aprox. 3mL), y se añadirá cada una a un vial que deberá estar previamente preparado con 2 cargas de agua fría de la misma jeringuilla, para conseguir la dilución 1 a 3. Por cada toma por tanto tendremos 2 viales para análisis UV, que se usaran a longitudes de onda de 240 y 260 nm, y que se deberán guardar en la nevera.
- Para control de calidad de H_2O_2 : 30 μ L con micropipeta que se colocaran en un matraz aforado de 100 mL. Al que previamente se le han añadido 10 ml de VO_3^- y se enrasa con agua hasta 100 mL. Esta muestra se analizará en el espectrofotómetro a 450nm en el visible.
- Para el seguimiento de la concentración de H_2O_2 durante la reacción: 2mL con micropipeta (la primera muestra son 2mL pero posteriormente las alícuotas se incrementarán en unidades de 2mL) que se colocaran en un matraz aforado de 10 mL al que previamente se le ha añadido 1 ml de VO_3^- y se enrasa con agua hasta 10 mL. Esta muestra se analizará en el espectrofotómetro a 450nm en el visible.

Obs: En el transcurso de la reacción se debe añadir más volumen de muestra porque sino el analito está muy diluido y se llega al límite de detección.

Tras la toma de muestras se procederá al lavado del material empleado, para dejarlo liso para la siguiente tanda. El método de lavado de cada tipo de elemento es el siguiente:

- El lavado de las jeringuillas se lleva a cabo enjuagándolas 2 o 3 veces con agua desionizada y después con aire.
- El vaso de precipitados se lavará con agua desionizada y se secará con papel.

- La jeringuilla de 20 mL no se lavará con agua sino que antes de cada toma de muestras se enjuagará con la propia mezcla reaccionante, llenando y vaciando la jeringuilla 1 o 2 veces.

Una vez lavado el material se procederá a poner de nuevo el vaso de precipitados en frío de cara a la siguiente toma de muestras.

3.2.4. Estudios de interferencias.

El estudio de interferencias está centrado básicamente en las interferencias que se producen en el análisis de la SMT por UV.

Después de realizar el experimento SMT.08 (fotofenton) se aprecia:

- Descenso rápido de la concentración de peróxido (aprox 95%) en 30 minutos.
- Descenso del TOC en un 60% a los 60 minutos.
- Descenso de la concentración de SMT mediante espectro-UV del 44% a los 60 minutos.

Por todo ello se sospecha que pueden producirse interferencias por productos de degradación inorgánicos (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , etc) en el análisis de SMT. Se piensa también, que una vez degradada la SMT en un 44%, el H_2O_2 que queda ataca a los productos de degradación orgánicos y no a la SMT, disminuyendo de esta forma el TOC pero no la SMT

Durante el experimento SMT.08 se observó un constante desprendimiento de burbujas desde el inicio con abundancia hasta los 45 minutos aproximadamente. Este desprendimiento se podría relacionar con el gas CO_2 resultante de la oxidación de la materia orgánica o bien con el gas O_2 resultante de la descomposición del reactivo peróxido.

Hasta los 30 minutos se observa que el TC permanece constante y lo que va aumentando es el IC, por lo que el TOC disminuye. De esta observación se deduce que se oxida la materia orgánica porque disminuye el TOC pero no se oxida totalmente a CO_2 o bien este CO_2 producido no se desprende en forma de gas sino que queda disuelto en forma de carbonato, aumentando así el IC.

Se concluye, por lo tanto que la abundancia de burbujas se debe al O_2 resultante de la descomposición del H_2O_2 y por lo tanto se pierde eficacia en el proceso.

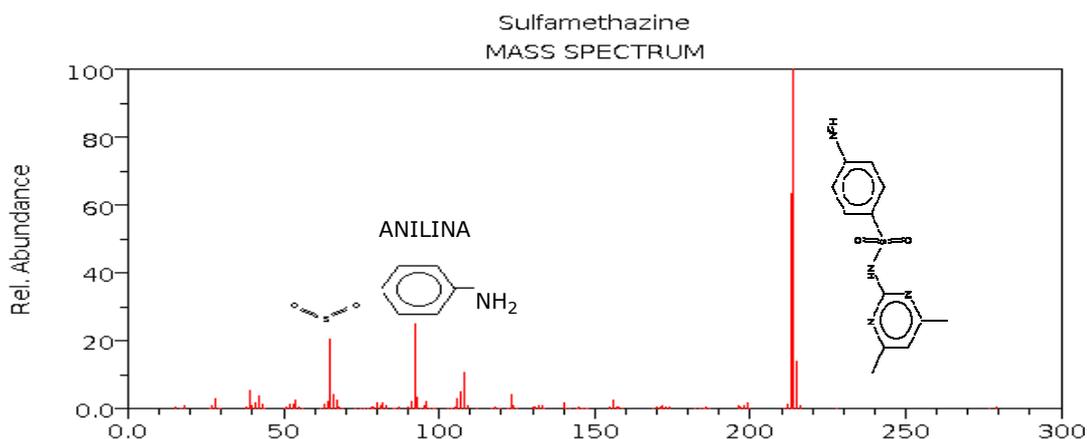


Figura 48 Posibles productos de degradación de la SMT, deducidas del espectro de masas

Los posibles productos de degradación de la SMT, tal y como su espectro de masas indica son: sulfatos (64 m/z), anilina (93 m/z), 4,6-dimetilpirimidina (105 m/z), etc.

La anilina es uno de los productos de degradación que da lugar a gran toxicidad, por lo que no interesa obtenerlo como producto de degradación.

Ensayo de las interacciones en el UV producidas por los iones inorgánicos en medio ácido (NO_3^- , NH_4^+ y SO_4^{2-}) resultantes de la degradación de la sulfametazina

Objetivo: El objetivo de este ensayo es confirmar la sospecha de que los iones inorgánicos producen interferencias en la cuantificación de la SMT por UV. Esta sospecha deriva de los resultados obtenidos en el experimento SMT.08.

Metodología:

1. Muestra inicial de 40 mL de disolución SMT 50ppm y Fe^{2+} 50ppm.
2. Dilución 1 a 2, quedando una disolución de 80 mL de SMT 25ppm y Fe^{2+} 50ppm.
3. Se divide la disolución en 2 muestras para analizar. La muestra 1 será un blanco y a la muestra 2 se le añadirán interferentes inorgánicos.

Muestra 1: Simulación de degradación de 25 ppm de SMT sin interferentes.

ABS a 240nm: 0,526 y 0,531 → 24 ± 3 ppm

ABS a 260nm: 0,595 y 0,596 → 30 ± 9 ppm

Muestra 2: Simulación de degradación de 25 ppm de SMT con presencia de interferentes.

40 ml de disolución + 1 espátula de NaNO_3 + 1 espátula de $(\text{NH}_4)_2$ + 2 mL de H_2SO_4 1:1

ABS a 240nm: 2,079 y 2,072 → 93 ± 6 ppm (aumenta respecto al blanco)

ABS a 260nm: 0,228 y 0,224 → 12 ± 9 ppm (disminuye respecto al blanco)

Se llega a la conclusión de que existe interferencia y por tanto no son fiables los análisis de la concentración de SMT por UV en el seguimiento de la reacción. Por tanto se decide abortar este tipo de análisis, aunque si se utilizara este método para el control de calidad de SMT.

3.2.5. Estudios de estabilidad y solubilidad

Solubilidad de la SMT

La SMT es poco soluble a temperatura ambiente (17-20°C), por lo que se hace difícil preparar 50 ppm.

La solubilidad de la SMT aumenta con la temperatura y con pH básico.

La solubilidad de la SMT disminuye con pH ácido.

La manera adecuada para comprobar si se ha disuelto la SMT es cuantificar la concentración a partir de la recta de calibrado de la longitud de onda de 240 nm.

No es adecuado comprobar si se ha disuelto la SMT y/o cuantificar su concentración a 260 nm. A esta longitud de onda la variabilidad de la respuesta de la absorbancia es mayor respecto a la de la longitud de onda de 240 nm.

Estabilidad de la SMT:

La SMT es estable en disolución acuosa durante un mínimo de **3 meses**. Así lo han demostrado los perfiles del espectro de absorción en la región del UV entre el 220 y 400 nm de una muestra patrón de 100 ppm preparada el 25/10/07.

Además se ha hecho seguimiento de la estabilidad de la disolución de SMT 100 ppm mediante su cuantificación a 240nm y a 260nm con los siguientes resultados:

Tabla 20. Resultados de la estabilidad de la SMT.

Tiempo transcurrido desde la dilución de la SMT	Factor de la dilución de la muestra	Conc.240 nm	Conc. 260 nm
0 días	-	100 ppm	100 ppm
7 días	10	103 ± 4 ppm	105 ± 8 ppm
10 días	10	103 ± 4 ppm	100 ± 8 ppm
90 días	6	98 ± 4 ppm	119 ± 8 ppm

Se concluye que una Disolución de SMT es estable durante 90 días como mínimo.

Estabilidad de la disolución ácida de vanadato amónico:

Se deduce que la disolución ácida de vanadato amónico utilizada para la valoración del H₂O₂ es estable al tiempo, como mínimo 3 meses, ya que todos los resultados obtenidos en la determinaciones de H₂O₂ utilizando dicha disolución han sido reproducibles, dando los resultados esperados en el transcurso del tiempo. Sólo se ha utilizado una disolución preparada al inicio del PFC-1 y ha ido bien.

3.2.6. Conclusiones de los métodos analíticos.

Cuantificación de SMT por UV

- Se ha demostrado que hay interferencias debidas a los iones inorgánicos resultantes de la degradación de la SMT. Por lo tanto, no es un método adecuado para el seguimiento de la reacción.
- Se seguirá utilizando la cuantificación de SMT por UV para la determinación de la concentración inicial de SMT, como control de calidad. Se ha de tomar 1mL de la muestra de concentración 50ppm y diluirla 1 a 3. A continuación se ha de medir la absorbancia a 240nm. El control de calidad tiene que cumplir:

$$[ppm] = \left(\frac{ABS - 0,0193}{0,0662} \right) \times 3 = 50 \pm 3 ppm \quad (16)$$

Nota: En el caso de no cumplirse el criterio de aceptación se deberá preparar una nueva disolución de SMT

- Cuantificar inicialmente la SMT nos indica si está bien disuelta la disolución realizada o bien si se mantiene la concentración de una disolución preparada con anterioridad.
- Un scan entre 220 y 300 nm y la cuantificación de la SMT a 240 nm nos permite verificar que la disolución es estable y que la SMT no se ha degradado.

Cuantificación de H₂O₂ por espectrofotometría visible

- Existe un estudio que demuestra la ausencia de interferencias en las muestras de seguimiento de reacción del tipo fenton y fotofenton, debido a la selectividad de la reacción entre los iones vanadato y peróxido de hidrógeno.
- No se requiere enfriar la muestra.
- La dilución inicial se realiza en función de los ppm's añadidos
- Diluciones posteriores menores para mantener dentro de la recta de calibrado las muestras.
- Se ha de utilizar un blanco con vanadato y no solo agua ya que el vanadato tiene un ligero color amarillo.
- Se puede utilizar como método de control de calidad del reactivo H₂O₂ 30% con la siguiente fórmula , el criterio de aceptación de la cual es 30±2 % (p/v):

$$\%(p/v) = \left(\frac{ABS - 0,0182}{0,0085} \right) \times \left(\frac{1}{3} \right) \quad (17)$$

Nota: En el caso de no cumplirse el criterio de aceptación se deberá utilizar un nuevo reactivo o bien recalcular los volúmenes de peróxido a añadir.

Cuantificación de H₂O₂ por espectrofotometría visible

- No es adecuado para la cuantificación de materia orgánica en el seguimiento de la degradación de SMT con lejía en medios básicos o neutros, debido a la absorción de CO₂ atmosférico.
- Se considera adecuado para la cuantificación de la materia orgánica en las muestras de seguimiento de reacción, Fenton y Fotofenton sobre la SMT. Debido a que las muestras tienen pH aproximadamente 3 (ácido) y los resultados obtenidos de TC, IC y TOC son coherentes en los experimentos realizados se seguirá utilizando este método.

3.3. Ensayos preliminares

En estos ensayos se pretende habituarnos al montaje Foto-Fenton y averiguar si es posible mantener la temperatura interior del reactor entre 17 y 21°C.

Se busca trabajar a temperaturas entre 17 y 21 °C para evitar calentamientos, que favorecerían la velocidad de reacción de oxidación de la materia orgánica, pero incrementarían el coste de tratamiento por el consumo energético y por la necesidad de controlar la temperatura de manera rigurosa para que no se alcanzasen los 50 °C porque se descompondría el reactivo oxidante (peróxido de hidrógeno).

Se planifican dos experimentos, uno sin pasar agua por la camisa del reactor y otro pasando agua por la camisa, con objeto de averiguar si no es necesario el uso de refrigeración en el tratamiento. Estos dos experimentos o ensayos preliminares se codifican como EXP.SMT.00 y EXP.SMT.01.

- EXP.SMT.00: Se realiza el montaje Foto-Fenton con 600 ml de agua en el interior, 700 rpm de agitación, la luz ubicada a una altura de 21 cm sobre el nivel del agua del interior del reactor y sin pasar agua de refrigeración por la camisa del reactor. Se mide la temperatura interior a intervalos de 5 minutos (ver anexo IV).
- EXP.SMT.01: Se realiza el montaje Foto-Fenton con 600 ml de agua en el interior, 700 rpm de agitación, la luz ubicada a una altura de 21 cm sobre el nivel del agua del interior del reactor y pasando el menor caudal posible de agua de refrigeración, obtenida directamente de la red, por la camisa del reactor. Se mide la temperatura interior a intervalos de 5 minutos. En este ensayo también se mide el caudal de agua de refrigeración (ver anexo IV).

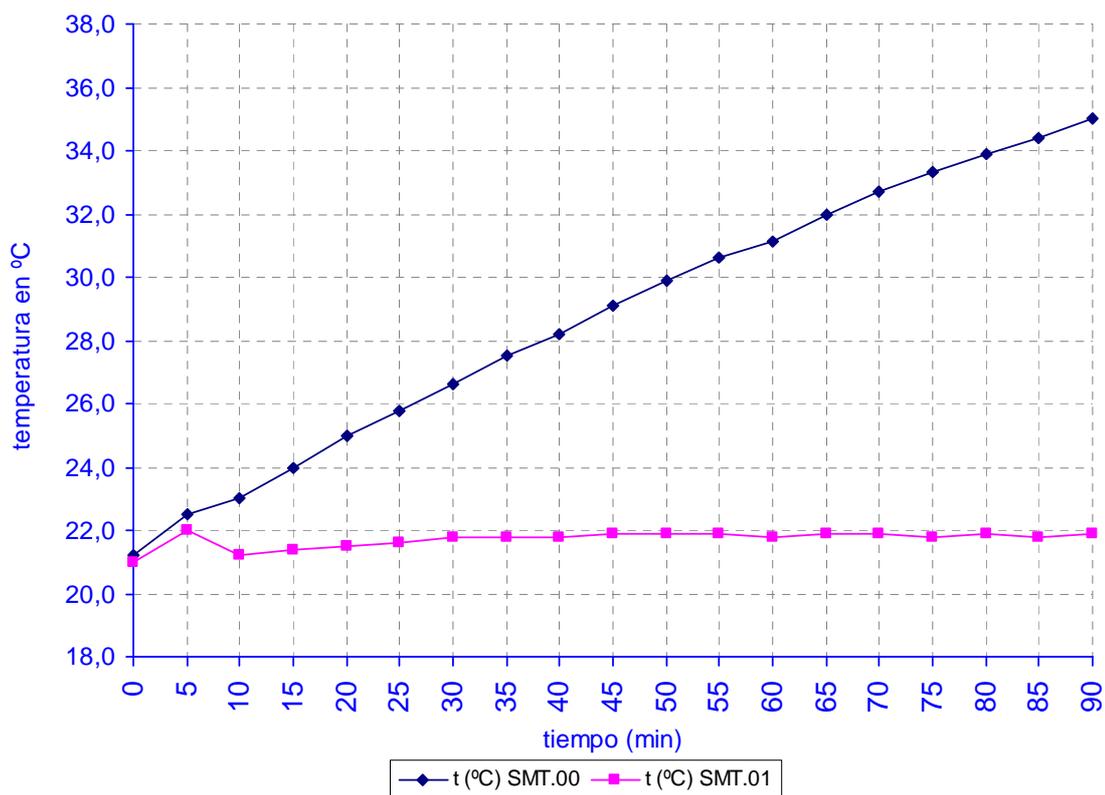


Figura 49. Representación gráfica de los resultados de los experimentos SMT.00 y SMT.01.

Se deduce de los dos ensayos realizados que es necesario pasar una suave corriente de agua (goteo) por la camisa del reactor (167 mL/minuto) para contrarrestar el calor desprendido del foco de luz.

Debido al calor emitido por la luz y al calor casi despreciable que se desprenderá por la exotermia de la oxidación del contaminante el agua de refrigeración en circuito cerrado se iría calentando.

Como sólo disponemos de baños de calentamiento y no de enfriamiento se considera más conveniente no recircular el agua del baño para garantizar una temperatura constante de refrigeración.

Para evitar el consumo de agua se calcula el volumen consumido por cada experimento de duración de 1 hora para obtener depósitos colectores de plástico del volumen adecuado que puedan recoger todo el agua utilizada en la refrigeración de cada experimento y después utilizar este agua para el primer lavado del material de laboratorio empleado.

El consumo de agua de refrigeración calculado es de 10 litros / hora.

3.4. Métodos físico-químicos

Se pretende averiguar si se puede disminuir la concentración del contaminante mediante precipitación en medio ácido o básico y enfriando. También se pretende averiguar si el uso de la lejía, oxidante químico habitual empleado en la desinfección de agua es efectivo para la eliminación del contaminante SMT.

Se procede a la preparación de 200mL de SMT 50ppm, que corresponde a pesar 0,01 g y diluirlos en 200mL.

A continuación se realizarán una serie de pruebas en medios ácidos, básicos y con lejía. Tras realizar las pruebas se da un tiempo de actuación de 30 minutos, y después se realizan lecturas de absorbancia en el UV a 240nm. Las pruebas y los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 21. Pruebas realizadas en el experimento SMT.10.

Prueba	Volumen de reactivos	Observaciones	Lecturas de ABS UV a 240 nm	Contaminante tras la prueba
Blanco	40 mL dis. SMT	Transparente	0,979 0,980	42±3 ppm
1	40 mL dis. SMT 3ml H ₂ SO ₄	pH = 0,65 T = 5°C Transparente	0,719 0,718	33±3 ppm
2	40 mL dis. SMT 6 mL NaOH 0,1N	pH = 11,67 T = 5°C Transparente	1,001 1,000	45±3 ppm
3	40 mL dis. SMT 3 mL NaOH 0,1N 1 ml lejía (12%)	pH = 11,00 Amarillento	0,666 0,665	30±3 ppm
4	40 mL dis. SMT 1 ml lejía (12%)	Amarillento	0,561 0,560	24±3 ppm
5	40 mL dis. SMT	T = 5°C Transparente	0,971 0,970	42±3 ppm

En ninguna de las pruebas se apreció formación alguna de precipitado.

Se almacenaron muestras de las pruebas que contenían lejía (3 y 4), y se volvió a analizar la absorbancia a 240nm 3 días después. Los resultados fueron:

Muestra 3: 0,462 y 0,463 → 21±3 ppm

Muestra 4: 0,465 y 0,466 → 21±3 ppm

También se realizó el mismo día un análisis de TOC, del que se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 22. Resultados del TOC de las muestra 3 y 4 del exp. SMT.10.

	TC	IC	TOC
Muestra 3	133,8 ppm	145 ppm	-11 ppm
Muestra 4	135,9 ppm	163 ppm	-27 ppm

Ninguna de las pruebas fisico-químicas fue efectiva, salvo el uso de la lejía, cuyos resultados no podemos evaluar con precisión debido a que no disponemos de un método analítico adecuado.

3.5. Blancos Foto-Fenton

Los blancos del proceso Foto-Fenton, experimentos del SMT.02 al SMT.07, tienen como finalidad comprobar si es necesario utilizar todos los reactivos involucrados en el proceso Foto-Fenton o bien se puede prescindir de algunos de ellos.

El blanco SMT.02, fue realizado el 12/11/07, en las siguientes condiciones: $t = 17 - 17,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $[\text{SMT}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0 \text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y sin luz.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

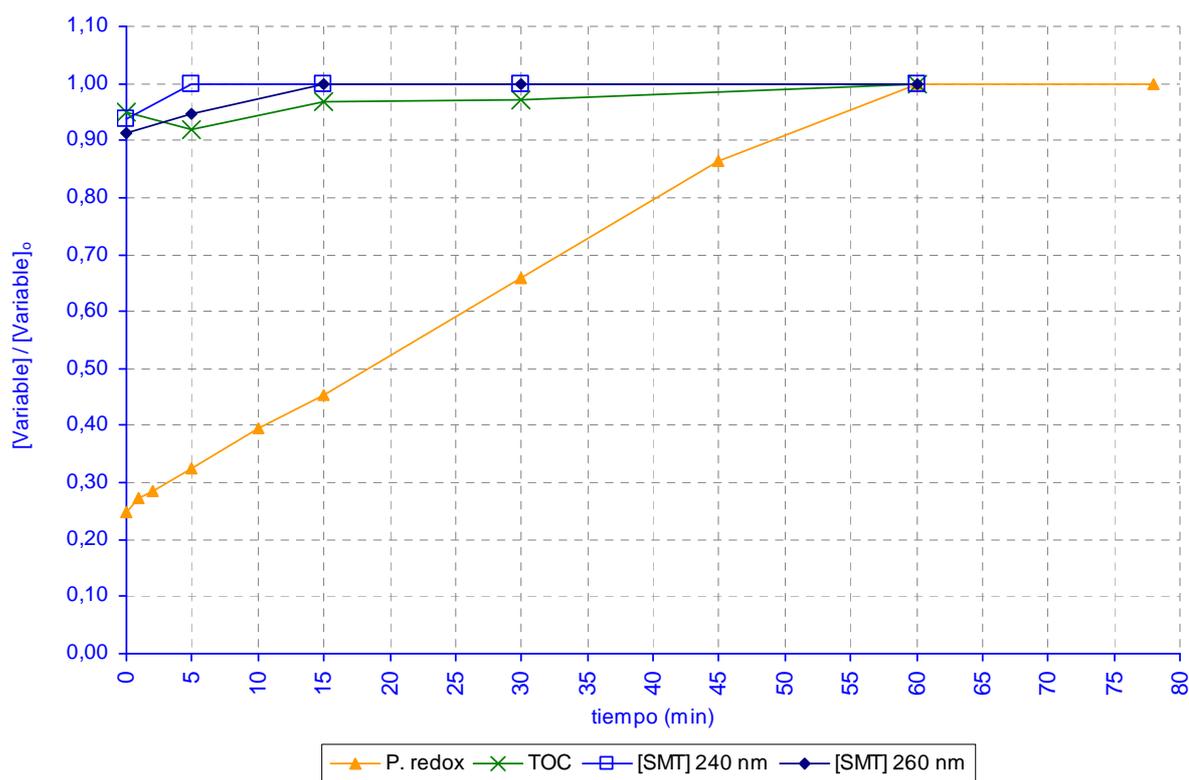


Figura 50. Representación gráfica de los resultados del exp. SMT.02.

Tabla 23. Perfil impurezas HPLC del experimento SMT.02

	MOSTRA	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MÁS POLARES QUE LA SMT						AREA	CONC.	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MENOS POLARES QUE LA SMT			
		IMP0	IMP1'	IMP1	IMP2	IMP3	IMP4	SMT	SMT	IMP5	IMP6	IMP7	IMP8
PATRONES REACTIVOS	H ₂ O ₂ 600 ppm	0,505		1,553	5,022			0,000	0,000				
	Fe ²⁺ 40 ppm	0,642		0,548	2,761			0,000	0,000				
PATRON SMT	D	0,573		5,780	4,050	0,463		657,510	50,065	0,426	0,479		
	D	0,856		2,015	3,827	0,544		649,077	49,424		0,371		
	D			4,872	4,117	0,613		670,631	50,094				
	D			1,834	3,761	3,124		666,042	49,751		0,415		
SMT + Fe ²⁺	02-00	0,795		1,982	3,558	4,146	8,372	541,737	41,260	0,884		5,896	3,790
	02-01	0,732		2,360	3,547	4,733	9,000	521,900	39,751	0,739		1,454	1,240
	02-02	0,836		3,097	3,437	4,566	7,739	484,486	36,905			11,585	7,035
	02-03	0,364		3,435	2,882	8,234	18,994	907,945	69,113	1,245		6,636	4,015
	02-04	0,469		1,414	2,887	5,121	8,487	565,754	43,086	0,719		5,716	3,731

Si aplicamos solo Fe²⁺ sobre la disolución de SMT no se consigue disminuir nada el TOC y además se producen cambios en el perfil de impurezas, que nos indica la presencia de anilina (IMP7) y otras sustancias orgánicas.

Además se observa la aparición de la impureza 4, la cual podría ser el resultado de que se produzcan quelatos de hierro con la sulfametazina.

Es totalmente desaconsejable este tratamiento porque no se reduce el TOC, permanece una concentración de SMT y aparece a intervalos Anilina y otros compuestos orgánicos. La formación de la anilina se produce como resultado de la acción reductora del Fe²⁺.

El blanco SMT.03 fue realizado el 15/11/07, en las siguientes condiciones: t = 17,5 - 19 °C, pH = 5,8, [SMT]₀ = 50 ppm, [Fe²⁺]₀ = 0 ppm, [H₂O₂]₀ = 0 ppm, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

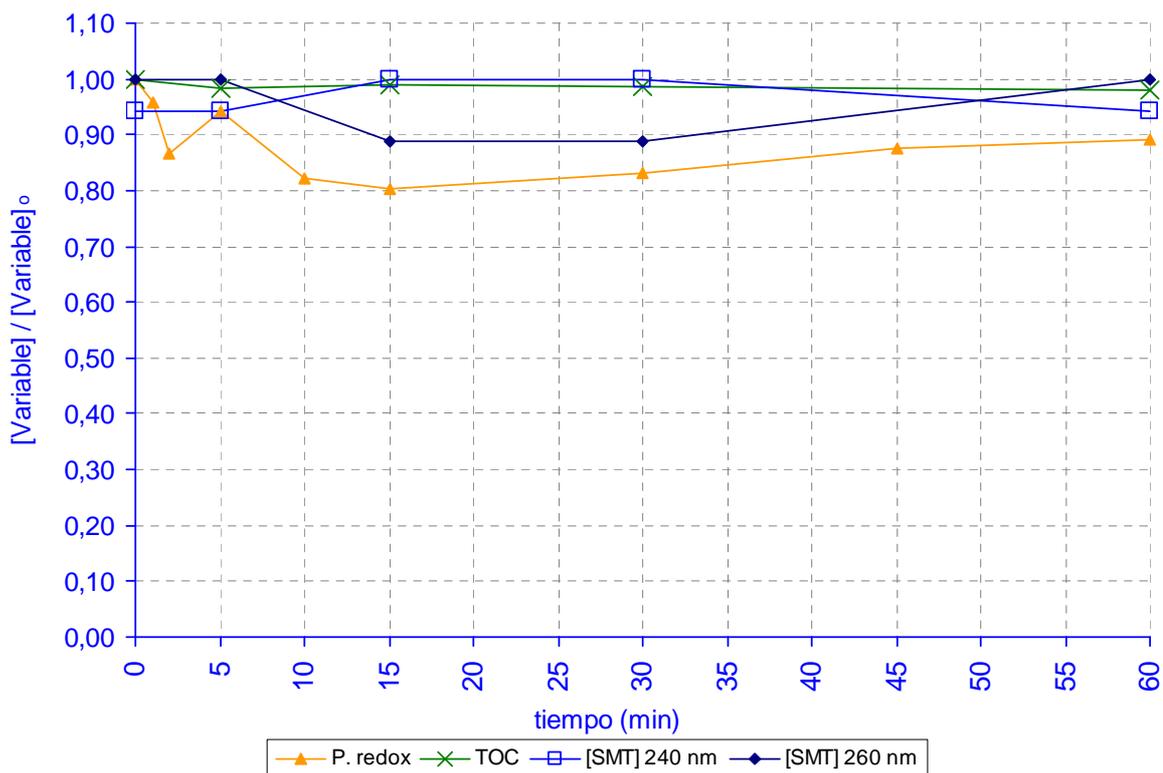


Figura 51. Representación gráfica de los resultados del exp. SMT.03.

Tabla 24. Perfil de impurezas HPLC del experimento SMT.03

	MOSTRA	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MÁS POLARES QUE LA SMT						AREA SMT	CONC. SMT	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MENOS POLARES QUE LA SMT			
		IMP0	IMP1'	IMP1	IMP2	IMP3	IMP4			IMP5	IMP6	IMP7	IMP8
PATRONES	H ₂ O ₂ 600 ppm	0,505		1,553	5,022			0,000	0,00				
REACTIVOS	Fe ²⁺ 40 ppm	0,642		0,548	2,761			0,000	0,00				
PATRON SMT	D	0,573		5,780	4,050	0,463		657,510	50,07	0,426	0,479		
	D	0,856		2,015	3,827	0,544		649,077	49,42		0,371		
	D			4,872	4,117	0,613		670,631	50,09				
	D			1,834	3,761	3,124		666,042	49,75		0,415		
SMT + LUZ	03-00	0,823	0,528	0,493	2,031	4,291		622,802	47,43				
	03-01	0,769	0,618	0,515	2,201	1,526		613,656	46,73		0,440		
	03-02	0,550	0,800	1,235	1,502	1,514		620,539	47,25				
	03-03	0,525	0,903	1,508	3,269	2,070		618,373	47,09		0,349		
	03-04	0,865	1,035	2,782	4,113	2,230		628,050	47,82		0,529		

Si aplicamos solo Luz sobre la disolución de SMT no se consigue disminuir nada el TOC ni se producen cambios en el perfil de impurezas HPLC.

El blanco SMT.04 fue realizado el 22-11-07, en las siguientes condiciones: $t = 19 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,6$, $[\text{SMT}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ ppm}$, 500 rpm , Volumen de reacción = 1 L , circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y sin luz.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

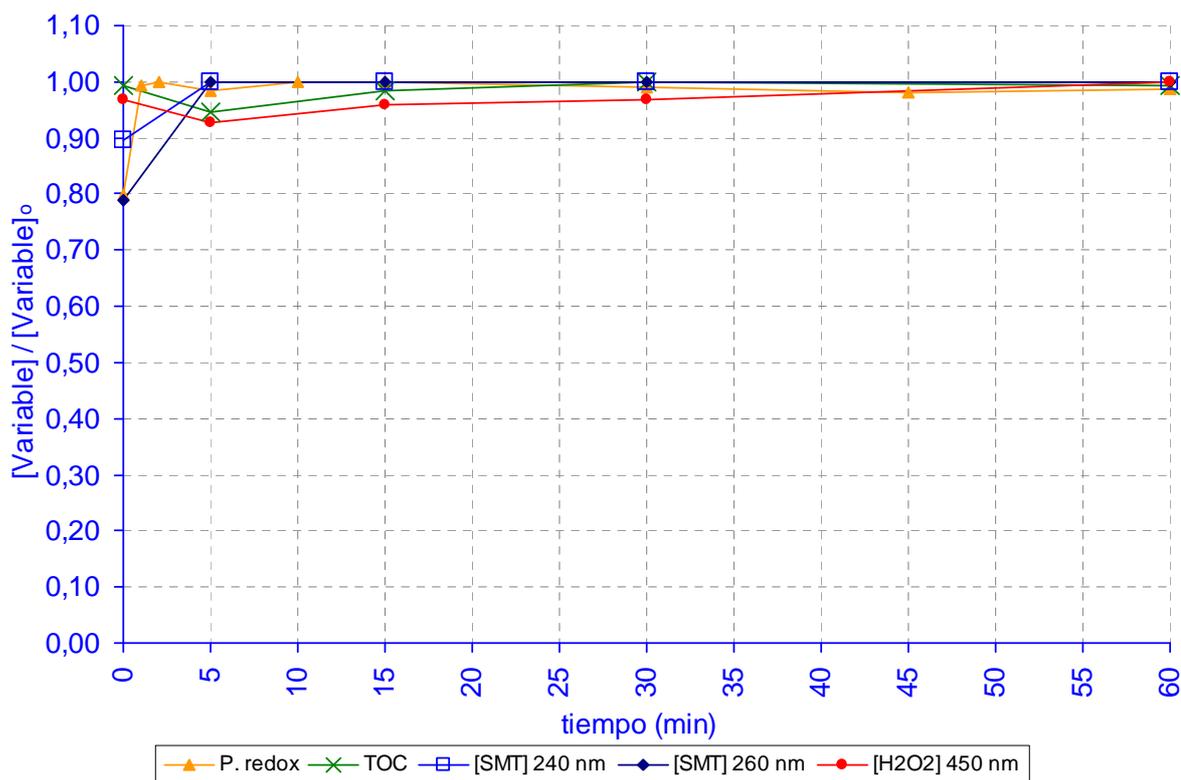


Figura 52. Representación gráfica de los resultados del exp. SMT.04.

Tabla 25. Perfil de impurezas HPLC del experimento SMT.04

	MOSTRA	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MÁS POLARES QUE LA SMT						AREA SMT	CONC. SMT	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MENOS POLARES QUE LA SMT			
		IMP0	IMP1'	IMP1	IMP2	IMP3	IMP4			IMP5	IMP6	IMP7	IMP8
PATRONES	H ₂ O ₂ 600 ppm	0,505		1,553	5,022			0,000	0,00				
REACTIVOS	Fe ²⁺ 40 ppm	0,642		0,548	2,761			0,000	0,00				
PATRON SMT	D	0,573		5,780	4,050	0,463		657,510	50,07	0,426	0,479		
	D	0,856		2,015	3,827	0,544		649,077	49,42		0,371		
	D			4,872	4,117	0,613		670,631	50,09				
	D			1,834	3,761	3,124		666,042	49,75		0,415		
SMT + H ₂ O ₂	04-00	0,643	1,342	2,719	3,839	2,254		613,485	46,72		0,245		
	04-01	0,471	20,763	1,148	28,637	0,554	0,867	436,420	33,25				
	04-02	0,475	22,290	0,647	28,742	0,456	1,045	436,542	33,26	2,913			
	04-03	0,385	21,146	1,447	28,573	2,386	0,642	473,116	36,04	2,561			
	04-04	0,687	26,213		28,088	2,071	1,259	427,641	32,58	19,071			

Si aplicamos solo peróxido de hidrógeno sobre la disolución de SMT no se consigue disminuir nada el TOC, pero se observan algunos pequeños cambios en el perfil de impurezas HPLC y se producen cambios en el perfil de impurezas HPLC.

Se observa la aparición significativa de la impureza 1' y un aumento significativo de la impureza 2. En ambos casos los valores de dichas impurezas permanecen constantes en el momento de su aparición y/o aumento en detrimento de una pequeña disminución de la concentración de SMT a partir de los 5 minutos de reacción.

Se deduce que se trata de una oxidación muy suave no llegando a CO₂. Por lo tanto desaparece SMT y aparecen otros compuestos orgánicos oxidados, no variando el TOC.

El blanco SMT.05 fue realizado el 10/12/07, en las siguientes condiciones: t = 17 °C, pH = 5,2 [SMT]₀ = 50 ppm, [Fe²⁺]₀ = 50 ppm, [H₂O₂]₀ = 0 ppm, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y con luz.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

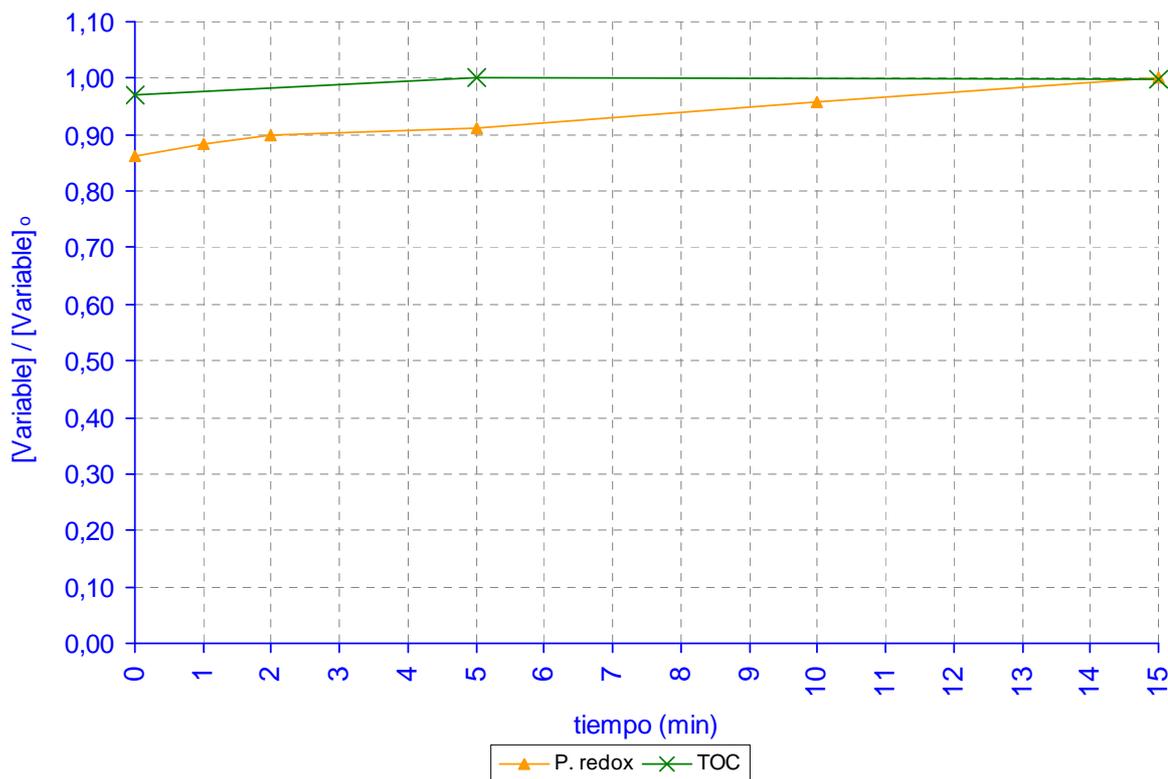


Figura 53. Representación gráfica de los resultados del exp. SMT.05.

Tabla 26. Perfil de impurezas HPLC del experimento SMT.05

	MOSTRA	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MÁS POLARES QUE LA SMT						AREA SMT	CONC. SMT	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MENOS POLARES QUE LA SMT			
		IMP0	IMP1'	IMP1	IMP2	IMP3	IMP4			IMP5	IMP6	IMP7	IMP8
PATRONES REACTIVOS	H ₂ O ₂ 600 ppm	0,505		1,553	5,022			0,000	0,00				
	Fe ²⁺ 40 ppm	0,642		0,548	2,761			0,000	0,00				
PATRON SMT	D	0,573		5,780	4,050	0,463		657,510	50,07	0,426	0,479		
	D	0,856		2,015	3,827	0,544		649,077	49,42		0,371		
	D			4,872	4,117	0,613		670,631	50,09				
	D			1,834	3,761	3,124		666,042	49,75		0,415		
SMT + Fe ²⁺ + LUZ	05-00	0,794	0,221	4,453	3,867	5,106	6,833	523,362	39,86			1,410	1,248
	05-01	0,908		5,185	3,116	4,762	6,395	470,536	35,84			1,354	1,136

Si aplicamos Fe²⁺ y luz sobre la disolución de SMT no se consigue disminuir nada el TOC y además se produce unos cambios en el perfil de impurezas, que nos indica la presencia de anilina (IMP7) y otras sustancias orgánicas.

El Fe²⁺ actúa como reductor con o sin luz, no siendo aconsejable estos tratamientos por formarse anilina y no disminuir el TOC ni la concentración de SMT.

El blanco SMT.06 fue realizado el 03-12-07, en las siguientes condiciones: $t = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 50\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600\text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y sin luz.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

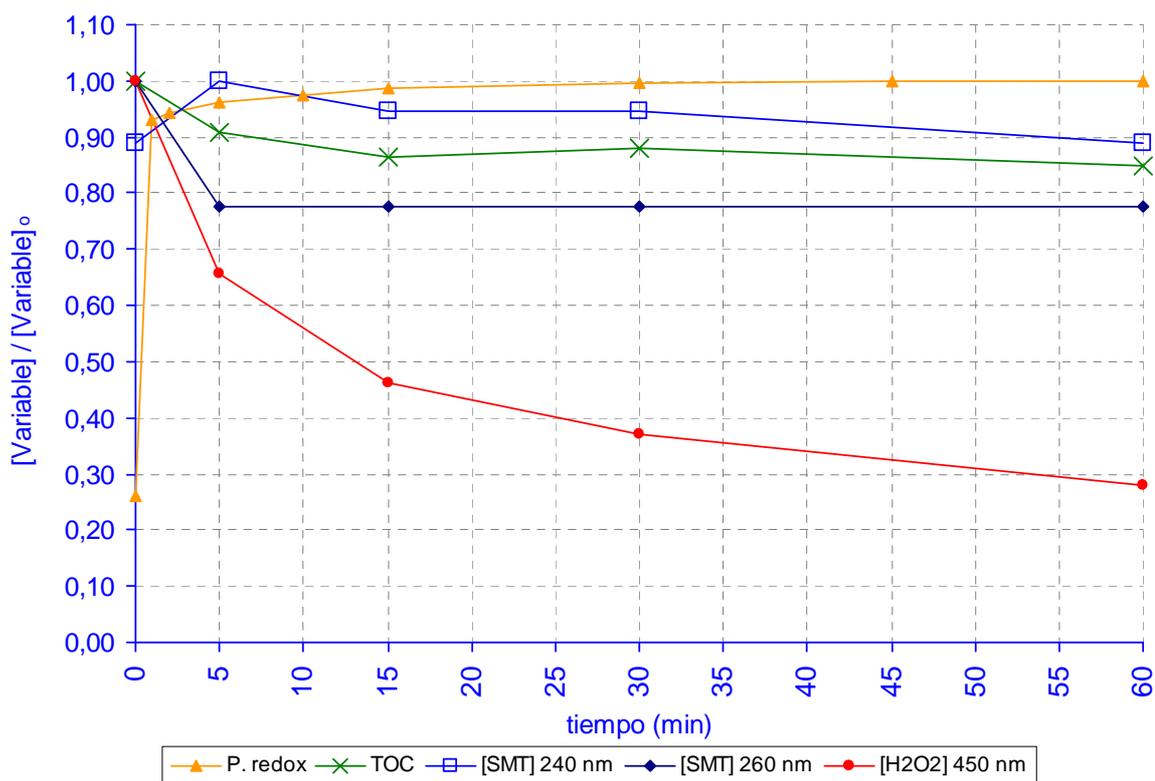


Figura 54. Representación gráfica de los resultados del exp. SMT.06.

Tabla 27. Perfil de impurezas HPLC del experimento SMT.06

	MOSTRA	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MÁS POLARES QUE LA SMT						AREA	CONC.	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MENOS POLARES QUE LA SMT			
		IMP0	IMP1'	IMP1	IMP2	IMP3	IMP4			SMT	SMT	IMP5	IMP6
PATRONES REACTIVOS	H ₂ O ₂ 600 ppm	0,505		1,553	5,022			0,000	0,00				
	Fe ²⁺ 40 ppm	0,642		0,548	2,761			0,000	0,00				
PATRON SMT	D	0,573		5,780	4,050	0,463		657,510	50,07	0,426	0,479		
	D	0,856		2,015	3,827	0,544		649,077	49,42		0,371		
	D			4,872	4,117	0,613		670,631	50,09				
	D			1,834	3,761	3,124		666,042	49,75		0,415		
SMT + Fe ²⁺ + H ₂ O ₂	06-01	0,960	0,251		3,884	2,231							
	06-02	1,388	0,348	0,770	4,792								
	06-03	0,769		2,134	4,274			0,351					
	06-04	1,477	0,254	0,977	4,533								

Si aplicamos el proceso Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺) sobre la disolución de SMT no se consigue disminuir mucho el TOC. Sin embargo los datos del HPLC nos indican que desaparece por completo la SMT a los 5 minutos de tratamiento.

De los datos HPLC también se deduce que en la cuantificación que realizábamos de la SMT mediante espectrofotometría UV presenta interferencias y no es fiable.

El blanco SMT.07 fue realizado el 10-12-07 en las siguientes condiciones: t = 17,8 °C, pH = 5,7, [SMT]₀ = 50 ppm, [Fe²⁺]₀ = 0 ppm, [H₂O₂]₀ = 600 ppm, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y con luz.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

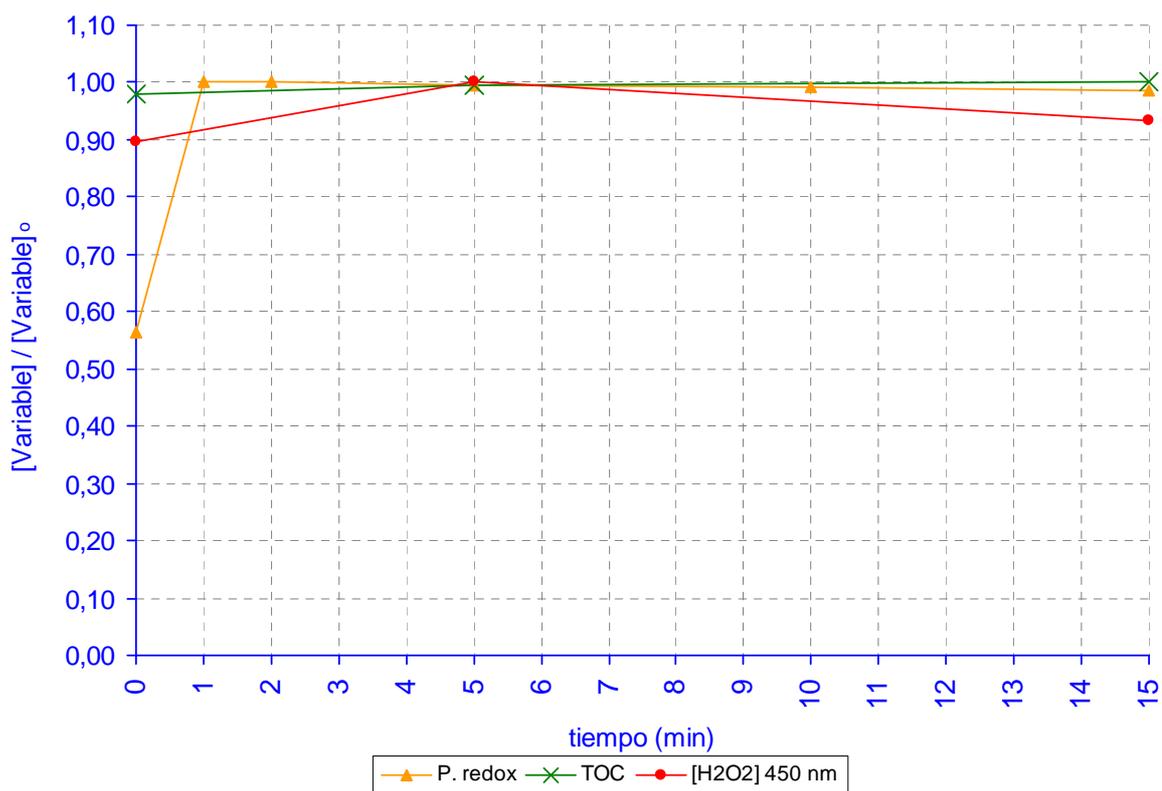


Figura 55. Representación gráfica de los resultados del exp. SMT.07.

Tabla 28. Perfil de impurezas HPLC del experimento SMT.07

	MOSTRA	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MÁS POLARES QUE LA SMT						SMT	CONC.	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MENOS POLARES QUE LA SMT			
		IMP0	IMP1'	IMP1	IMP2	IMP3	IMP4			IMP5	IMP6	IMP7	IMP8
PATRONES REACTIVOS	H ₂ O ₂ 600 ppm	0,505		1,553	5,022			0,000	0,00				
	Fe ²⁺ 40 ppm	0,642		0,548	2,761			0,000	0,00				
PATRON SMT	D	0,573		5,780	4,050	0,463		657,510	50,07	0,426	0,479		
	D	0,856		2,015	3,827	0,544		649,077	49,42		0,371		
	D			4,872	4,117	0,613		670,631	50,09				
	D			1,834	3,761	3,124		666,042	49,75		0,415		
SMT + LUZ + H ₂ O ₂	07-00	0,961		3,578	2,685	1,652	0,712	566,613	43,15				
	07-01	0,796		42,740	32,104	4,701	1,159	298,774	22,78	12,294			
	07-02	1,197		48,031	30,054	4,687	1,927	276,355	21,07	13,054	1,346		

Si aplicamos peróxido de hidrógeno y luz sobre la disolución de SMT no se consigue disminuir el TOC, pero se observan algunos pequeños cambios en el perfil de impurezas HPLC prácticamente iguales a los del experimento en el que se utilizó sólo peróxido de hidrógeno (SMT.04)

Sin embargo se observa una mayor disminución de la concentración SMT aplicando luz y peróxido de hidrógeno en vez de sólo peróxido. Parece ser que la luz mejora ligeramente la oxidación.

3.6. Experimentos Foto-Fenton

Los experimentos Foto-Fenton del PFC-1 son el SMT.08 y el SMT.09.

El experimento SMT.08 fue realizado el 29/11/07, en las siguientes condiciones: $t = 18 - 19\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 50\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600\text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

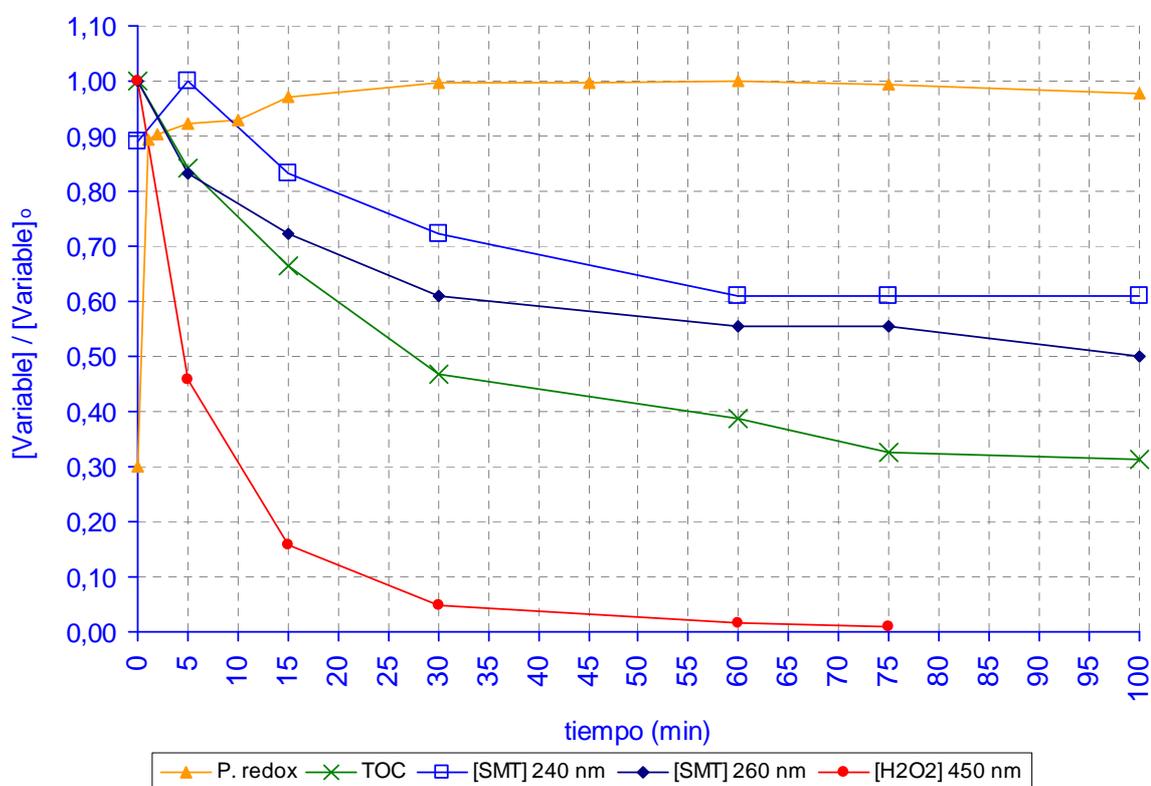


Figura 56. Representación gráfica de los resultados del exp. SMT.08.

Tabla 29. Perfil de impurezas HPLC del experimento SMT.08

	MOSTRA	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MÁS POLARES QUE LA SMT						AREA	CONC.	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MENOS POLARES QUE LA SMT			
		IMP0	IMP1'	IMP1	IMP2	IMP3	IMP4	SMT	SMT	IMP5	IMP6	IMP7	IMP8
PATRONES	H ₂ O ₂ 600 ppm	0,505		1,553	5,022			0,000	0,00				
REACTIVOS	Fe ²⁺ 40 ppm	0,642		0,548	2,761			0,000	0,00				
PATRON SMT	D	0,573		5,780	4,050	0,463		657,510	50,07	0,426	0,479		
	D	0,856		2,015	3,827	0,544		649,077	49,42		0,371		
	D			4,872	4,117	0,613		670,631	50,09				
	D			1,834	3,761	3,124		666,042	49,75		0,415		
LUZ + SMT + Fe ²⁺ + H ₂ O ₂	08-00	1,003		2,872	2,291	4,922	7,007	528,510	40,25	0,279		1,859	1,643
	08-01	1,010		1,419	4,101	1,633	0,825						
	08-02	1,283	0,280	0,714	4,326								
	08-03	1,092	0,206	0,533	4,519								
	08-04	1,118	0,158	0,577	4,415								
	08-05	0,882	0,094	1,996	4,109	0,300							

Si aplicamos el proceso Foto-Fenton (H₂O₂ + Luz + Fe²⁺) sobre la disolución de SMT se consigue disminuir del TOC considerablemente. Además los datos del HPLC nos indican que desaparece por completo la SMT a los 5 minutos de tratamiento y otras impurezas como la anilina. En definitiva este proceso es el mejor de todos los aplicados.

El experimento SMT.09 fue realizado el 10/12/07, en las siguientes condiciones: t = 18 - 19 °C, pH = 3,2, [SMT]₀ = 50 ppm, [Fe²⁺]₀ = 25 ppm, [H₂O₂] = 300 ppm, 500 rpm, Volumen de reacción = 2 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a menos de 21 cm.

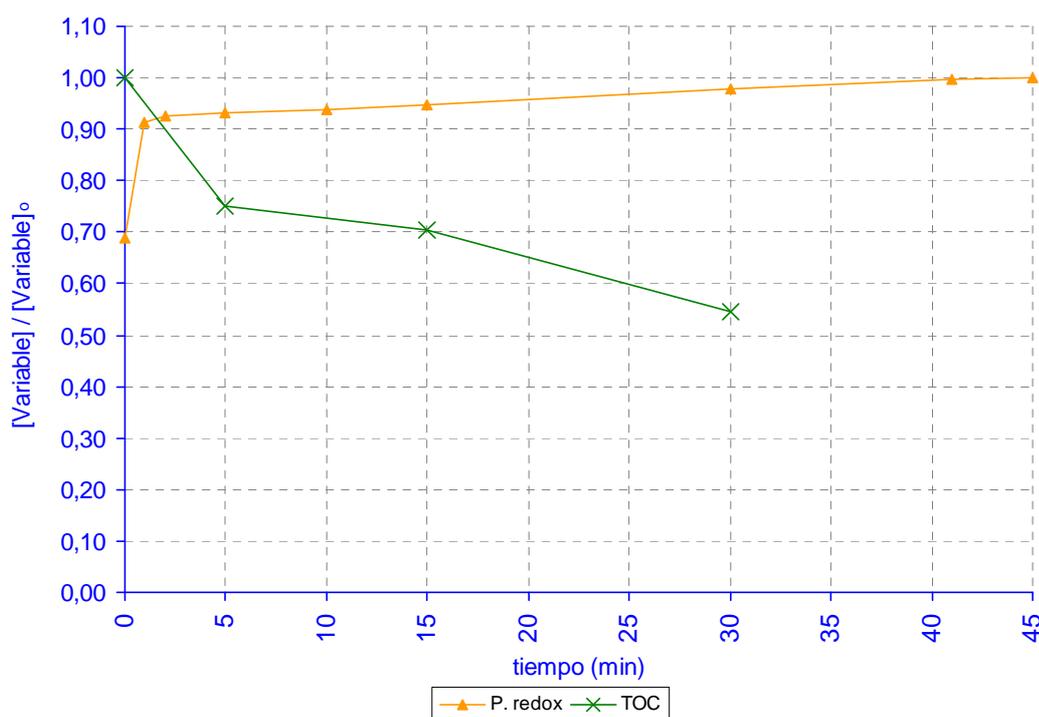


Figura 57. Representación gráfica de los resultados del exp. SMT.09.

3.7. Conclusiones del estudio inicial

En el PFC-1 se han probado varios procesos para intentar degradar la sustancia SMT como contaminante presente en aguas.

Los diferentes métodos se han probado a temperatura ambiente y a continuación se muestran una gráfica comparativa de disminución del TOC y una tabla resumen.

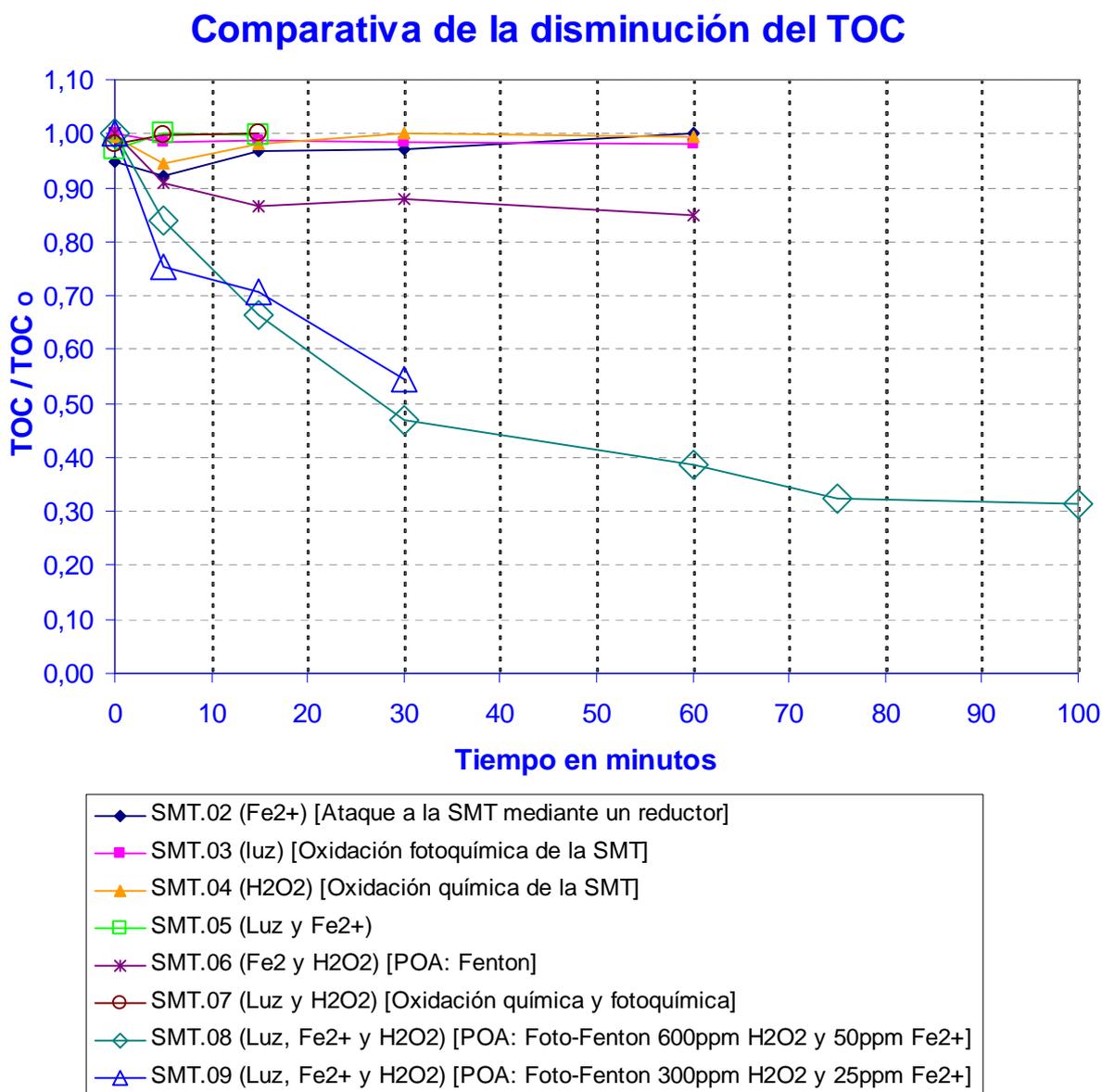


Figura 58. Comparativa de la disminución del TOC de los experimentos del PFC-1.

Tabla 30. Resumen de los experimentos realizados en el PFC-1.

Exp.	Proceso	Resultado	Observaciones
SMT.02	Ataque a la SMT mediante un reductor (Fe^{2+})	No se degrada a 17°C y aparece anilina	pH \approx 5 (cte.) Varia el P. redox Color transparente
SMT.03	Oxidación fotoquímica de la SMT	No se degrada $17-19^{\circ}\text{C}$	pH \approx 5,8 (cte.) P. redox cte. Color transparente
SMT.04	Oxidación química de la SMT mediante H_2O_2 (oxidante)	No se degrada a $19-20^{\circ}\text{C}$	pH \approx 5,6 (cte.) P. redox cte. Color transparente
SMT.05	Ataque a la SMT mediante reductor (Fe^{2+}) y luz	No se degrada a 17°C y aparece anilina	pH \approx 5 (cte.) P. redox cte. Color amarillento
SMT.06	POA: Fenton	Se degrada la SMT por completo en 5', pero el TOC sólo se reduce un 15% en 60' a 17°C	pH \approx 5,8 (cte.) El P. redox va aumentando. Color naranja. Burbujas
SMT.07	Oxidación química con H_2O_2 + Oxidación fotoquímica con luz	No se degrada a $17,8^{\circ}\text{C}$	pH \approx 5,8 (cte.) El P. redox va aumentando Color ligeramente amarillo
SMT.08	POA: FotoFenton [SMT]: 50ppm [H_2O_2]: 600ppm [Fe^{2+}]: 50ppm	Se degrada la SMT por completo en 5', el TOC disminuye casi en un 70 % en 60' a 17°C	pH baja a 3 El P. redox va aumentando Color amarillo (2 capas) Muchas burbujas.
SMT.09	POA: FotoFenton [SMT]: 50ppm [H_2O_2]: 600ppm [Fe^{2+}]: 50ppm	Se degrada más que el fenton pero menos que el SMT.08., a 18°C	pH baja a 3 El P. redox va aumentando Color amarillo (2 capas)

Además de estos experimentos se llevó a cabo una prueba adicional de degradación mediante lejía (oxidante químico convencional).

En esta prueba se trataron 2 muestras de 42 ppm de SMT, que contenían lejía, una de ellas en medio básico y otra al pH de la disolución de la SMT (la SMT en disolución es ligeramente ácida).

Tras dichas pruebas se pudo comprobar que la lejía fue eficaz en ambos casos, pero no se dispone de medios adecuados para analizar la degradación obtenida por este método y compararla a la obtenida en los procesos de Foto-Fenton. Por lo tanto no se puede cuantificar la degradación de la lejía porque se considera que la absorbancia en el UV no es un tipo de medida adecuada debido ya que las sales inorgánicas producen interferencias (efecto matriz), y también, porque en medios básicos los resultados del TOC no son fiables debido a que se absorbe CO_2 atmosférico que hace aumentar el carbono inorgánico.

Sin embargo el tratamiento con lejía se considera como una posible vía de degradación a temperatura ambiente, que requeriría un seguimiento por DQO en vez de por TOC.

Conclusiones

- El mejor proceso de degradación fue el Foto-Fenton (la SMT se degradó en 5 minutos y el TOC descendió casi un 70 % en 60 minutos). Los blancos del proceso Foto-Fenton son muy poco efectivos (disminución del TOC despreciable). Incluso el proceso Fenton fue poco efectivo (disminución del TOC inferior a 20 %). El tratamiento adicional con lejía no se pudo comparar y los tratamientos de precipitación con frío y a pH ácido y/o básico fueron muy poco efectivos.
- El orden de preferencia de procesos oxidativos para eliminar el contaminante SMT sería: Foto-Fenton, Fenton, Peróxido con luz, Peróxido, siendo totalmente desaconsejable el tratamiento con Fe^{2+} sin peróxido de hidrógeno (solo Fe^{2+} ó Fe^{2+} con luz)
- En el proceso Foto-Fenton:
 - o El aumento de P.Redox está relacionado con la disminución de la concentración de peróxido de hidrógeno y se puede utilizar como indicador de ausencia de oxidante.
 - o Si se produce reacción de degradación desciende el pH y sube el potencial redox. Si el pH no desciende y/o el potencial redox no sube es indicativo de que no se está produciendo degradación y de que la disminución de TOC será baja.
 - o Cuando se produce reacción el pH desciende rápidamente de 5 a 3 y se mantiene estable en valores entorno al 3. Si el pH no desciende a 3 el proceso es poco efectivo.
 - o Cuando se produce reacción el potencial redox crece de forma constante hasta alcanzar valores estables del orden de 500 ± 20 , valores que indican que el peróxido de hidrógeno se ha agotado.

- Durante la degradación de la SMT se producen intermedios inorgánicos (sulfatos, nitratos, nitritos, amonio) y orgánicos que interfieren en la cuantificación de la SMT mediante UV.
- La acción de la luz para la regeneración del catalizador Fe^{2+} disminuye con la profundidad. Así en la superficie de la mezcla de reacción en contacto con la luz se observa una franja de 2 dedos de color más claro relacionado con la regeneración del Fe^{2+} , en cambio a mayor profundidad el color es más amarillento por abundar más la especie oxidada Fe^{3+} .



Figura 59a. Reacción fenton.



Figura 59b. Reacción fotoFenton.

Elección del proceso de degradación para la sulfametazina en el estudio del PFC-2

Se escoge el proceso Foto-Fenton por ser el más efectivo de todos los probados a temperaturas del orden de 17-20 °C.

3.8. Diseño experimental del proceso Foto-Fenton

Tras el estudio inicial se aplica un diseño de experimentos de planteamiento en estrella para determinar la influencia en la reacción Foto-Fenton de los reactivos Fe^{2+} y H_2O_2 .

El diseño es el siguiente:

Tabla 31. Diseño experimental planteado para el PFC-2 y codificación de los experimentos

Diseño experimental 2²			
variables	valor menor	valor mayor	valor centrat
[H ₂ O ₂]	300 ppm	900 ppm	600 ppm
[Fe(II)]	20 ppm	60 ppm	40 ppm

[H₂O₂]	[Fe(II)]	[H₂O₂] ppm	[Fe(II)] ppm	Experimento
-1	-1	300	20	SMT.14
1	-1	900	20	SMT.15
-1	1	300	60	SMT.17
1	1	900	60	SMT.11
0	0	600	40	SMT.16
0	0	600	40	SMT.18
0	0	600	40	SMT.20
-1,41	0	176	40	SMT.21
1,41	0	1024	40	SMT.12
0	-1,41	600	12	SMT.13
0	1,41	600	68	SMT.19

Una vez diseñados los experimentos se fijó hacer primero los experimentos, codificados como SMT.11 y SMT.12, de máximos valores de peróxido, con la intención de tantear si el valor central inicialmente supuesto era correcto.

El resto de experimentos se codificó de forma aleatoria de manera que al llevarlos a cabo por orden numérico de su codificación no se repitiesen de forma consecutiva los tres experimentos centrales.

Capítulo 4: Estudio del proceso Foto-Fenton (PFC-2)

4.1. Planificación del PFC-2

A continuación se presenta la planificación del estudio del proceso Foto-Fenton:

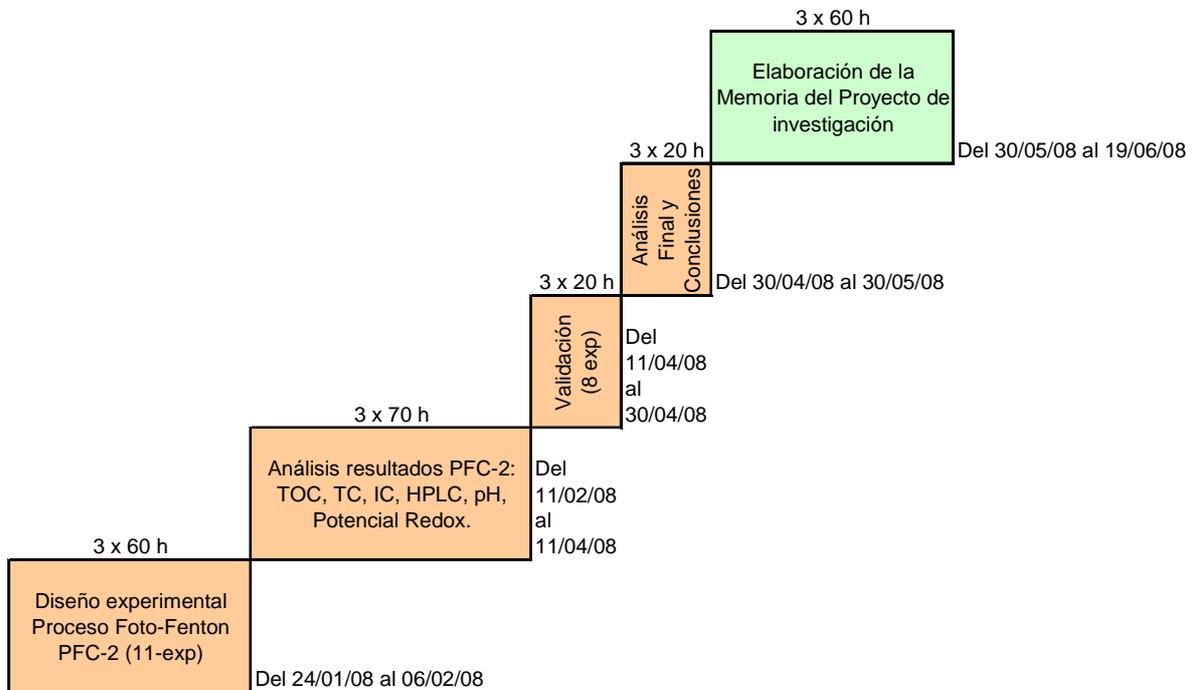


Figura 60. Planificación del PFC-2

4.2. Variables del estudio

Las variables que se han mantenido constantes durante el estudio han sido:

- [SMT] = 45 ± 5 ppm
- Temperatura = 18 ± 2 °C
- pH = $3,00 \pm 0,5$
- Agitación: 500 rpm
- Potencia de la luz: 300 W
- Altura de la luz: 21 cm
- Volumen inicial de la mezcla de reacción: 1L
- Tiempo de tratamiento Foto-Fenton en discontinuo: 1 hora

Las variables sometidas al estudio, variando sus cantidades dentro de un rango diseñado son:

- **[Fe²⁺]** Rango [12 - 68 ppm]
 - Valores probados: {12, 20, 40, 60, 68 ppm}

- **[H₂O₂]** Rango [176 - 1024 ppm]
 - Valores probados: {176, 300, 600, 900, 1024 ppm}

Tabla 32. Mapa de los experimentos diseñados.

CÓDIGOS EXP SMT-XX					
XX	ppm's H2O2				
ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024
12			SMT.13		
20		SMT.14		SMT.15	
40	SMT.21		16, 18 y 20		SMT.12
60		SMT.17		SMT.11	
68			SMT.19		

Las variables que se han cuantificado o medido para hacer el estudio son:

- pH
- Temperatura
- Potencial Redox
- TOC
- [H₂O₂] por absorción en el visible
 - Reacción selectiva con Vanadato amónico para dar peroxovanadio
 - Absorción del peroxovanadio a 450 nm
- [SMT] por HPLC (colaboración externa)
 - Fase reversa. Columna C-18
 - Eluyentes (agua y acetonitrilo)
 - Cuantificación por absorción en UV a 270 nm
- Biodegradabilidad mediante Microcat

4.3. Resultados experimentales

El experimento SMT.11 fue realizado el 29/01/08 en condiciones: $t = 18,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2,9$, $[\text{SMT}]_0 = 45\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 60\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 900\text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

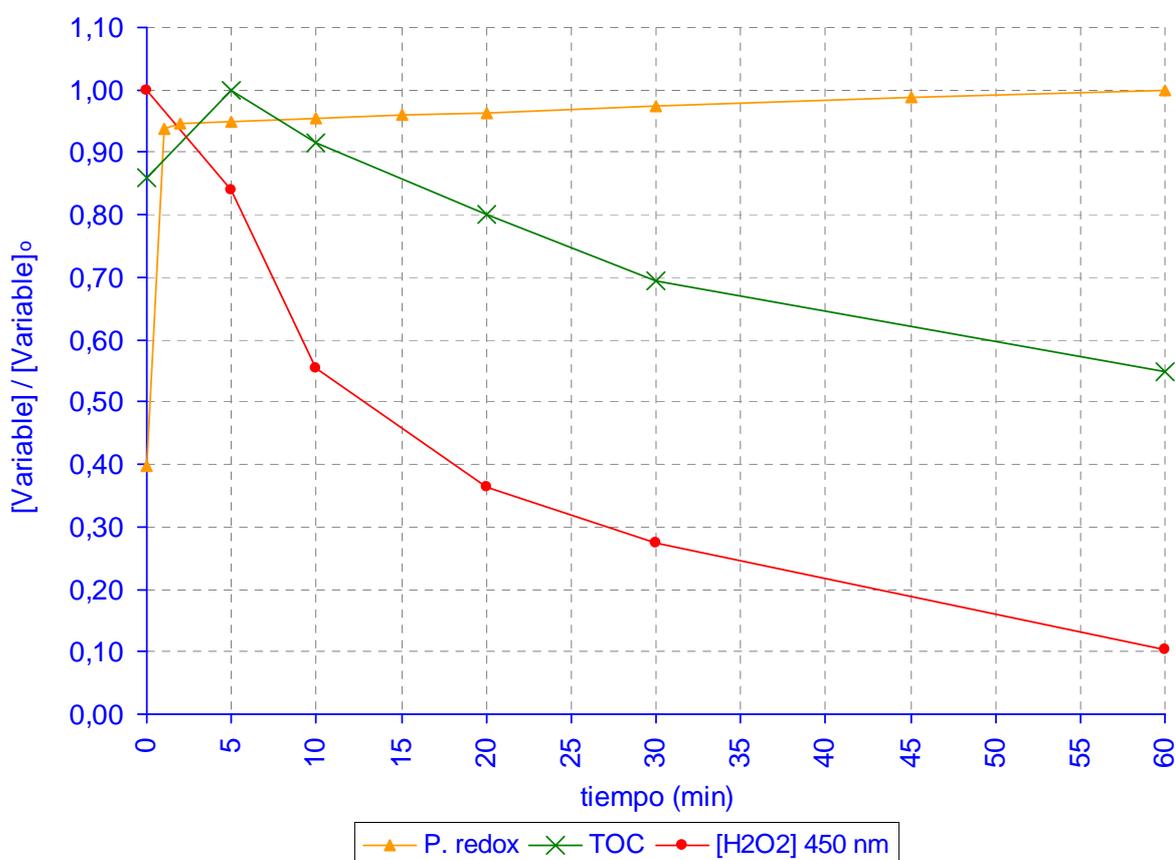


Figura 61. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.11

El experimento SMT.12 fue realizado el 29/01/08 en las siguientes condiciones: $t = 19,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 45\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1024\text{ ppm}$, 500 rpm , Volumen de reacción = 1 L , circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

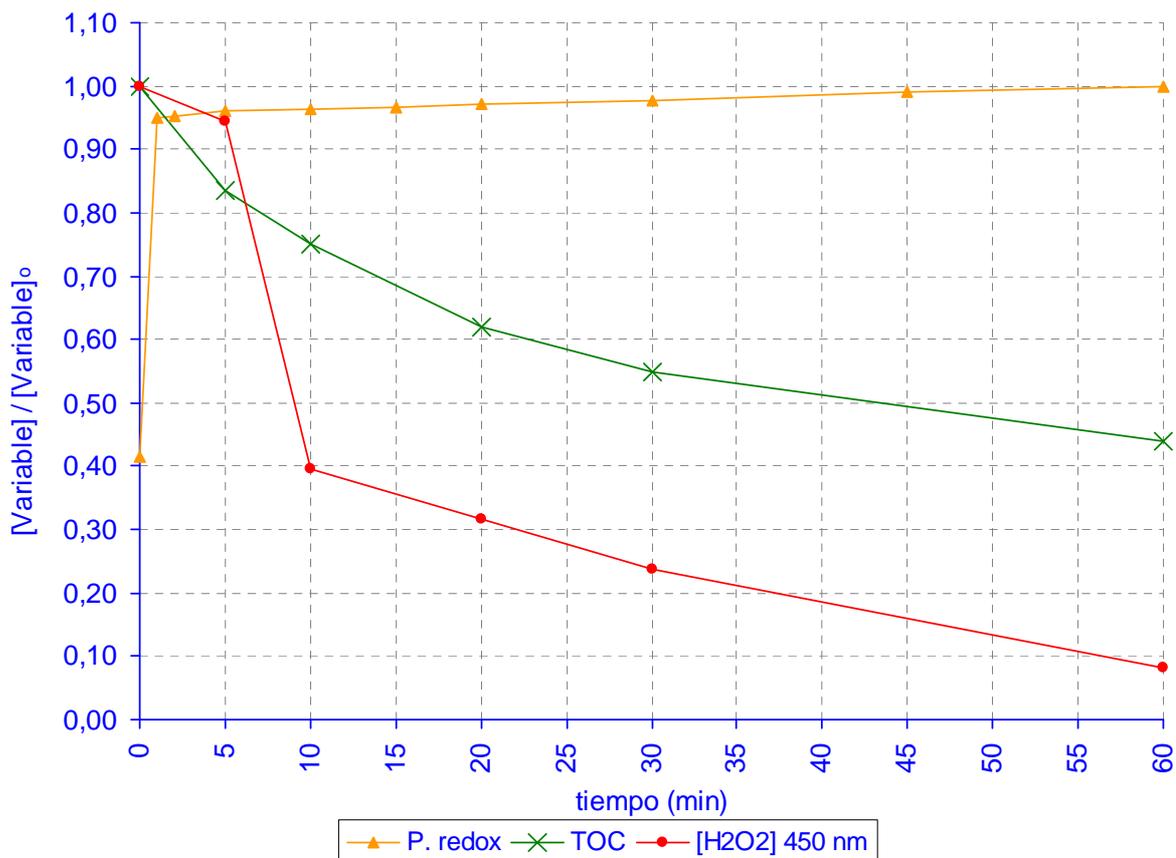


Figura 62. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.12

El experimento SMT.13 fue realizado el 30/01/08 en condiciones: $t = 17,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3,5$, $[\text{SMT}]_0 = 45\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 12\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600\text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

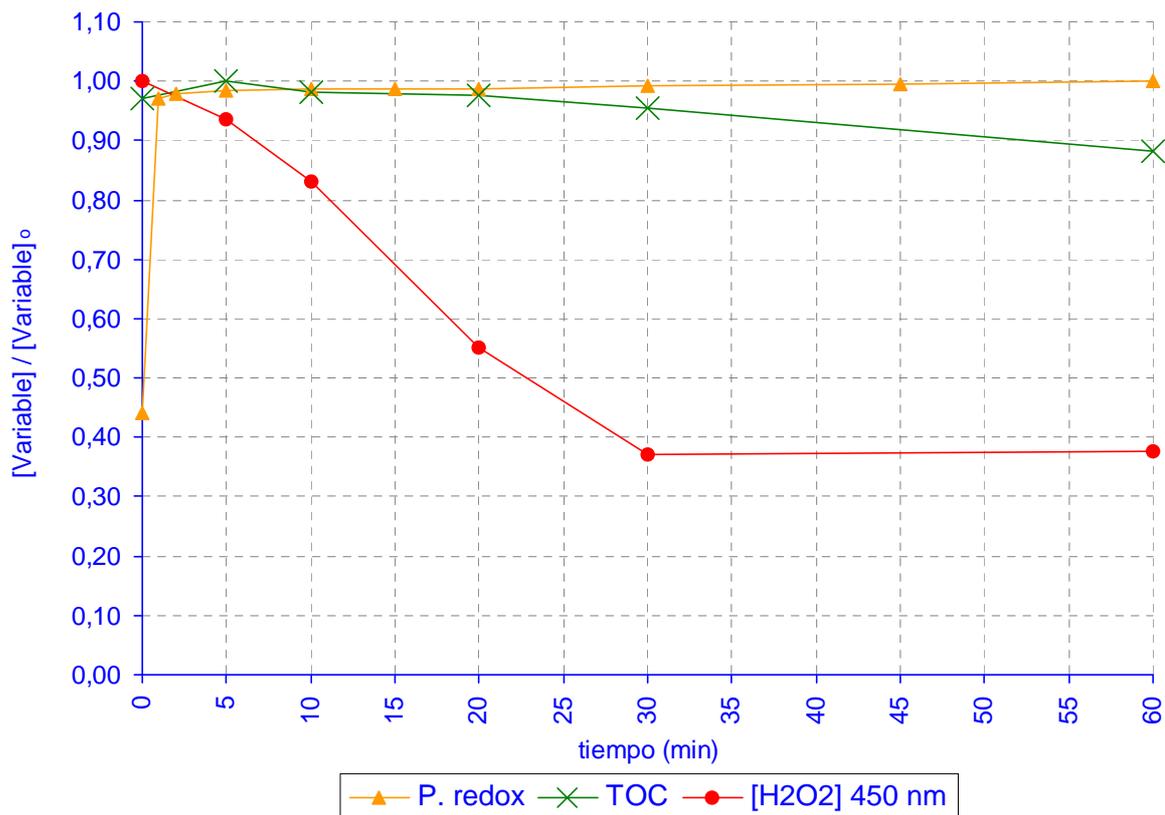


Figura 63. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.13

El experimento SMT.14 fue realizado el 30/01/08 en condiciones: $t = 18,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 45\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 20\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 300\text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

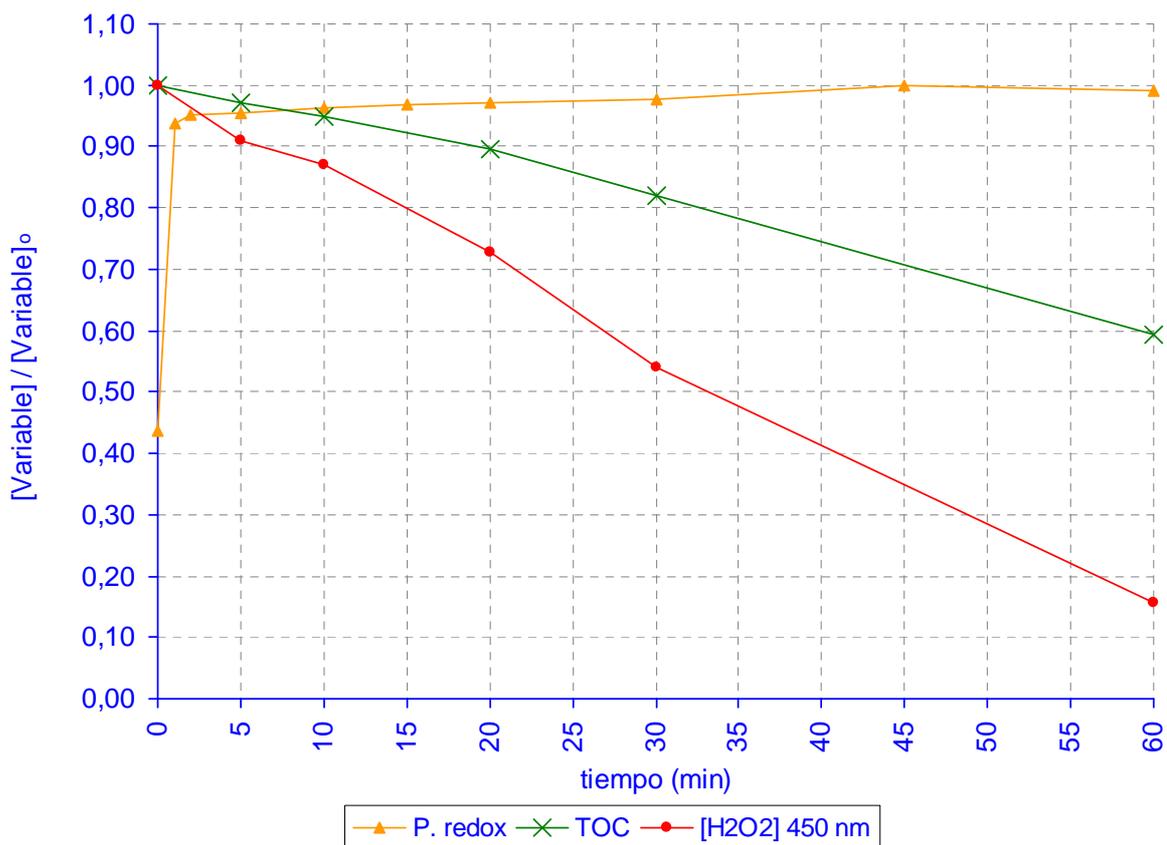


Figura 64. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.14.

El experimento SMT.15 fue realizado el 31/01/08, en las siguientes condiciones: $t = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3,3$, $[\text{SMT}]_0 = 45\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 20\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 900\text{ ppm}$, 500 rpm , Volumen de reacción = 1 L , circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

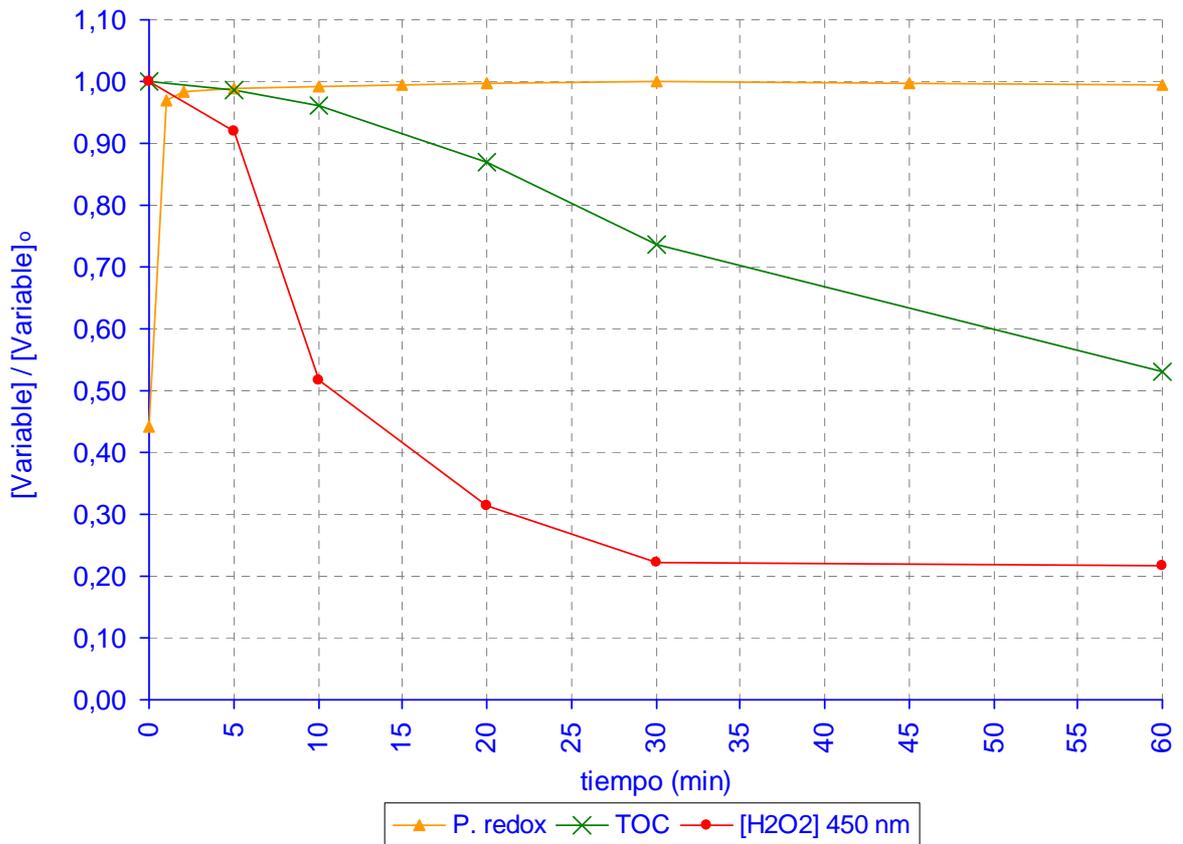


Figura 65. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.15

El experimento SMT.16 fue realizado el 31/01/08, en las condiciones: $t = 17$ °C, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 45$ ppm, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40$ ppm, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600$ ppm, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

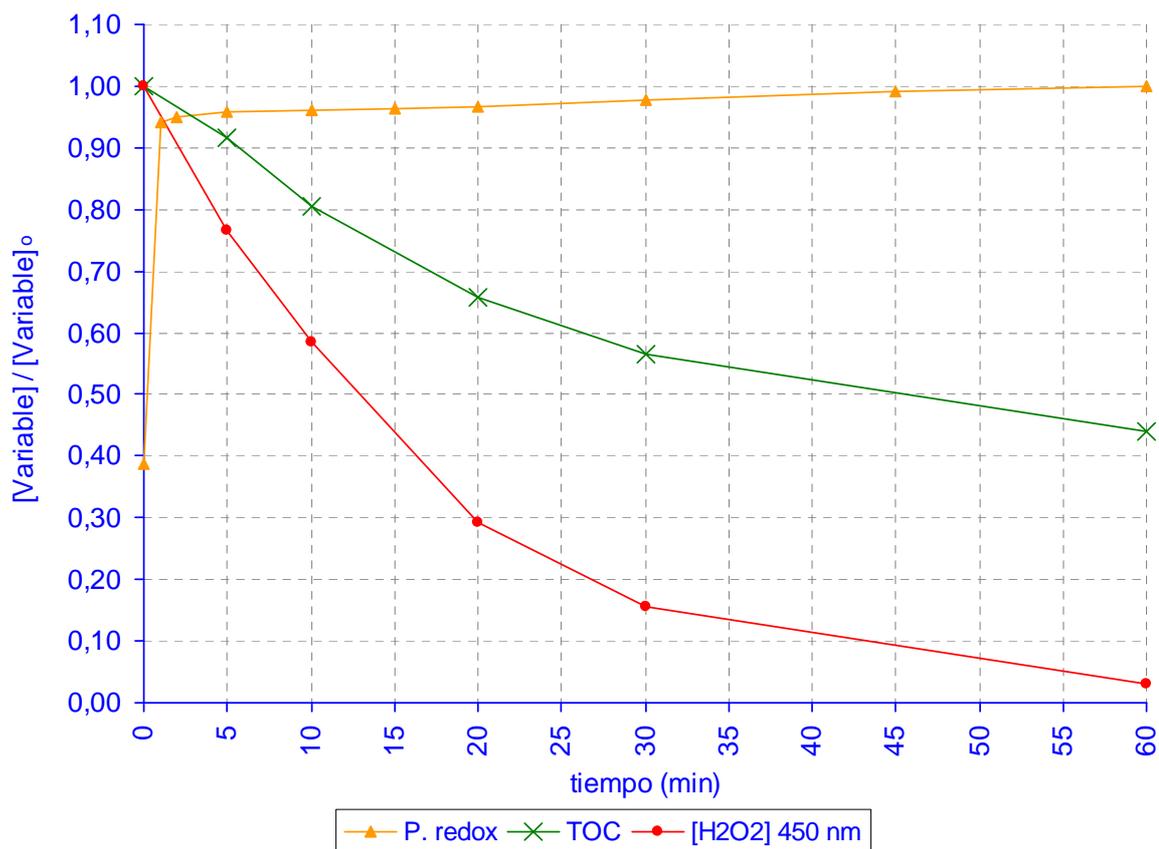


Figura 66. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.16

El experimento SMT.17 fue realizado el 01/02/08, en las siguientes condiciones: $t = 16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 45\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 60\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 300\text{ ppm}$, 500 rpm , Volumen de reacción = 1 L , circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

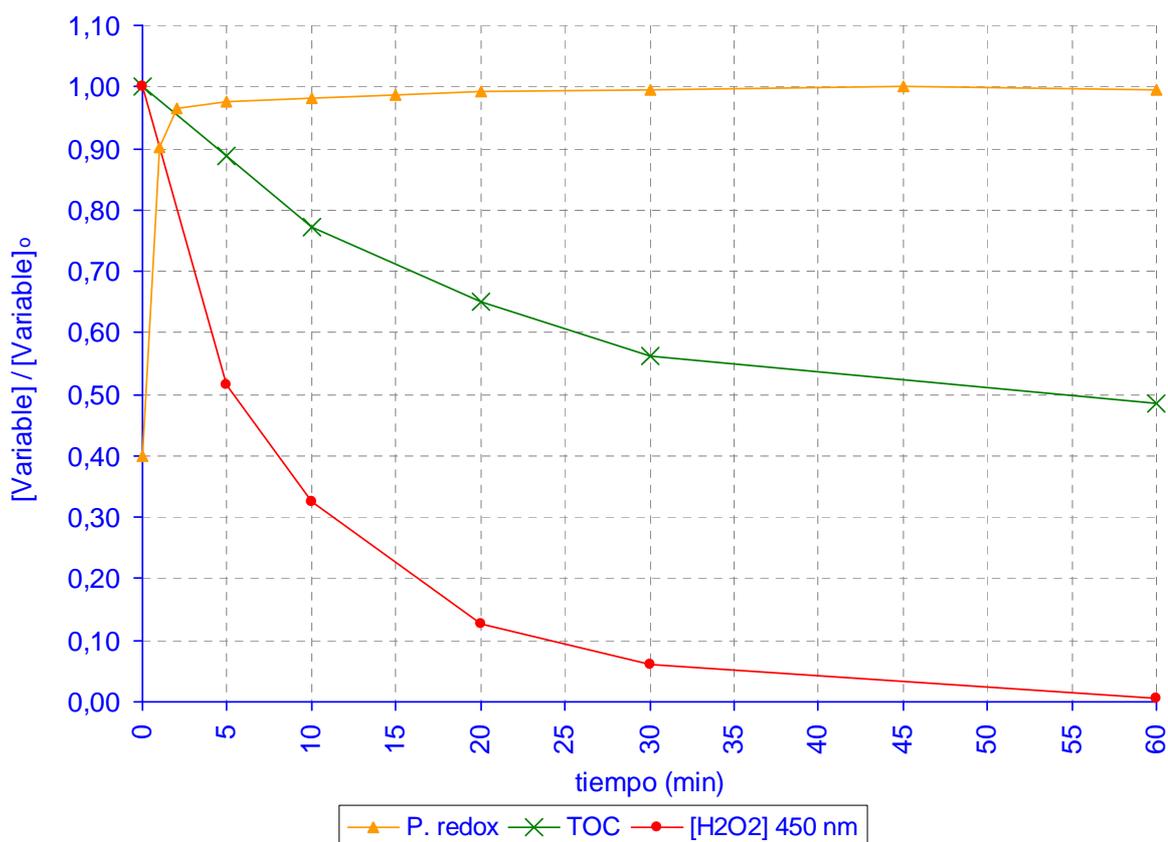


Figura 67. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.17

El experimento SMT.18 fue realizado el 1/02/08, en las siguientes condiciones: $t = 18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 45\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600\text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

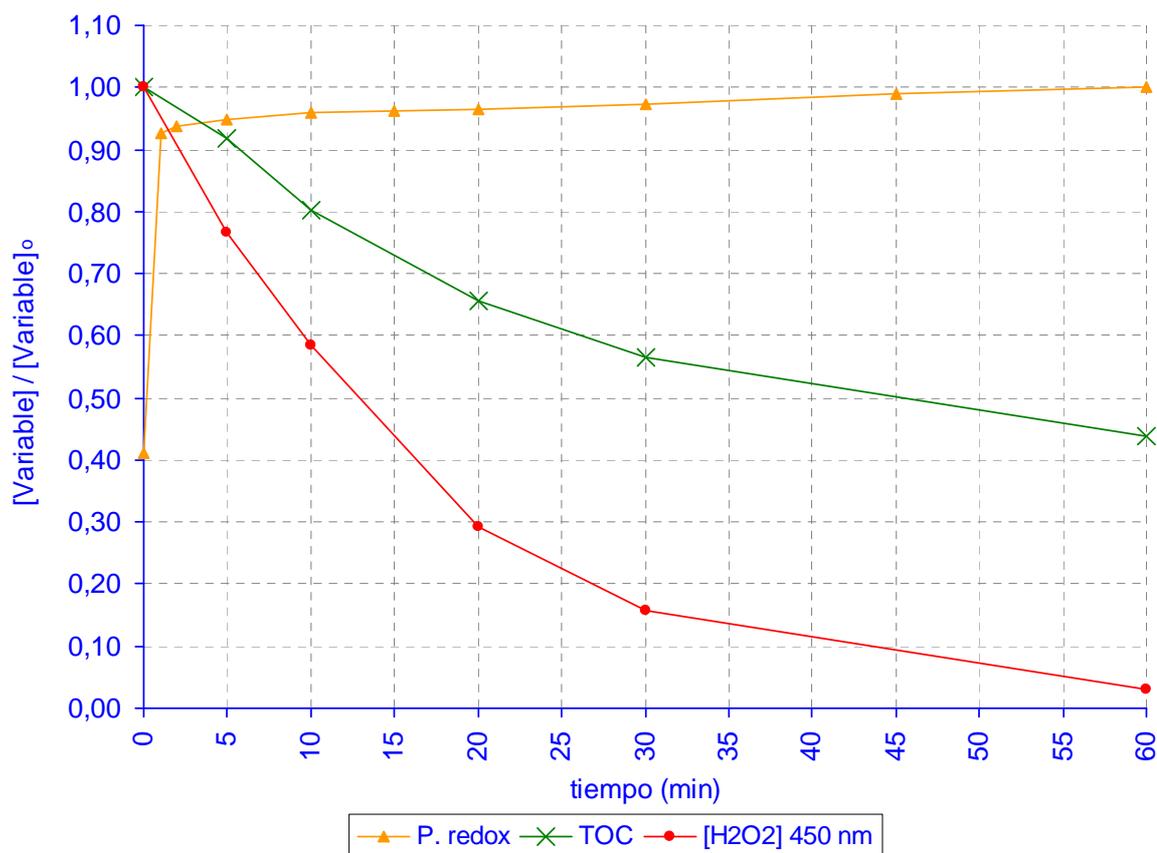


Figura 68. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.18

El experimento SMT.19 fue realizado el 6/02/08, en las siguientes condiciones: $t = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 45\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 68\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600\text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

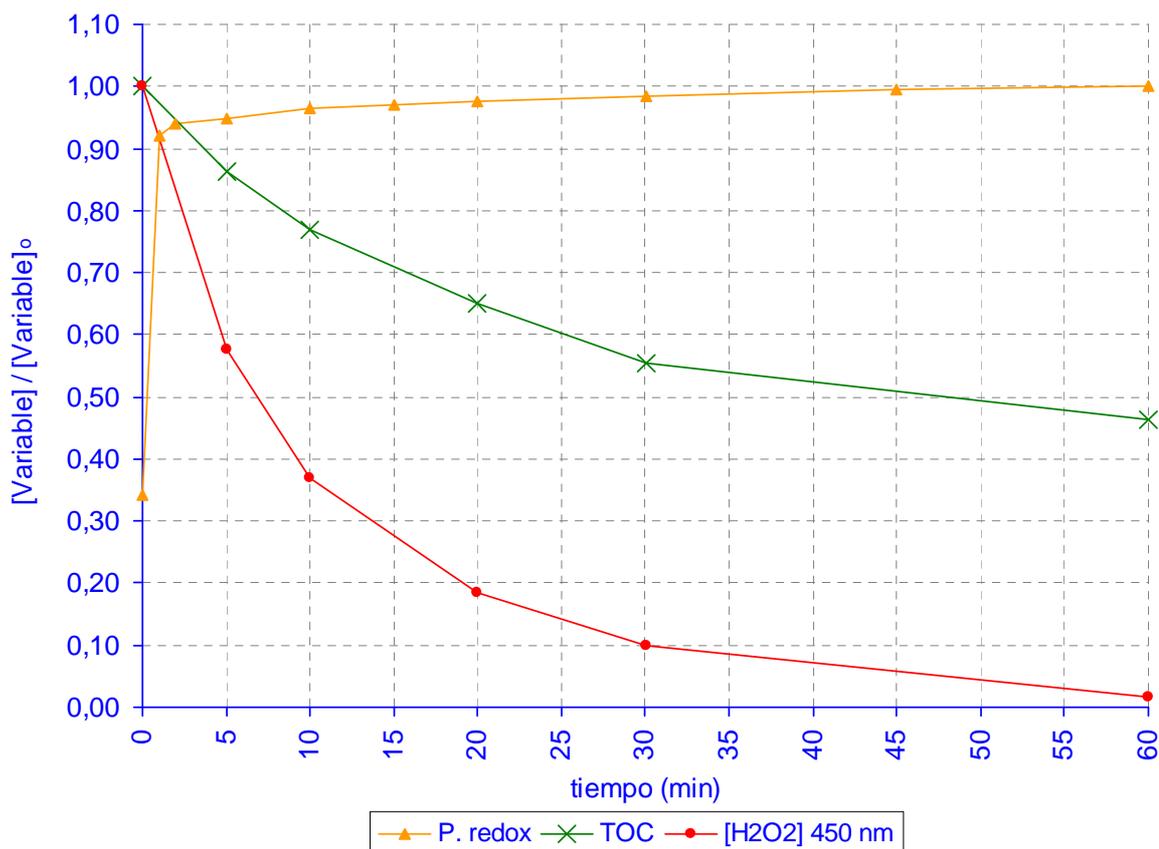


Figura 69. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.19

El experimento SMT.20 fue realizado el 6/02/08, en las siguientes condiciones: $t = 17,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 45\text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40\text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600\text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

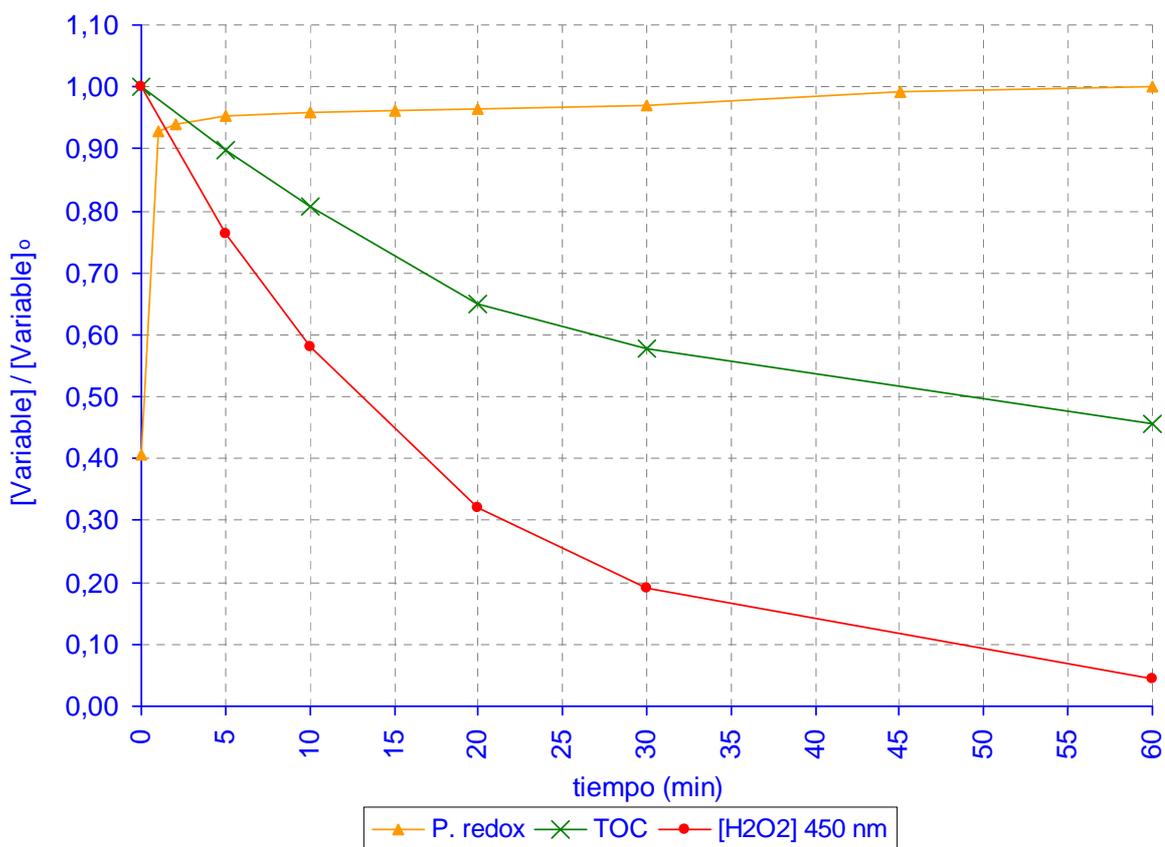


Figura 70. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.20

El experimento SMT.21 fue realizado el 7/02/08, en las siguientes condiciones: $t = 18,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 45 \text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 176 \text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

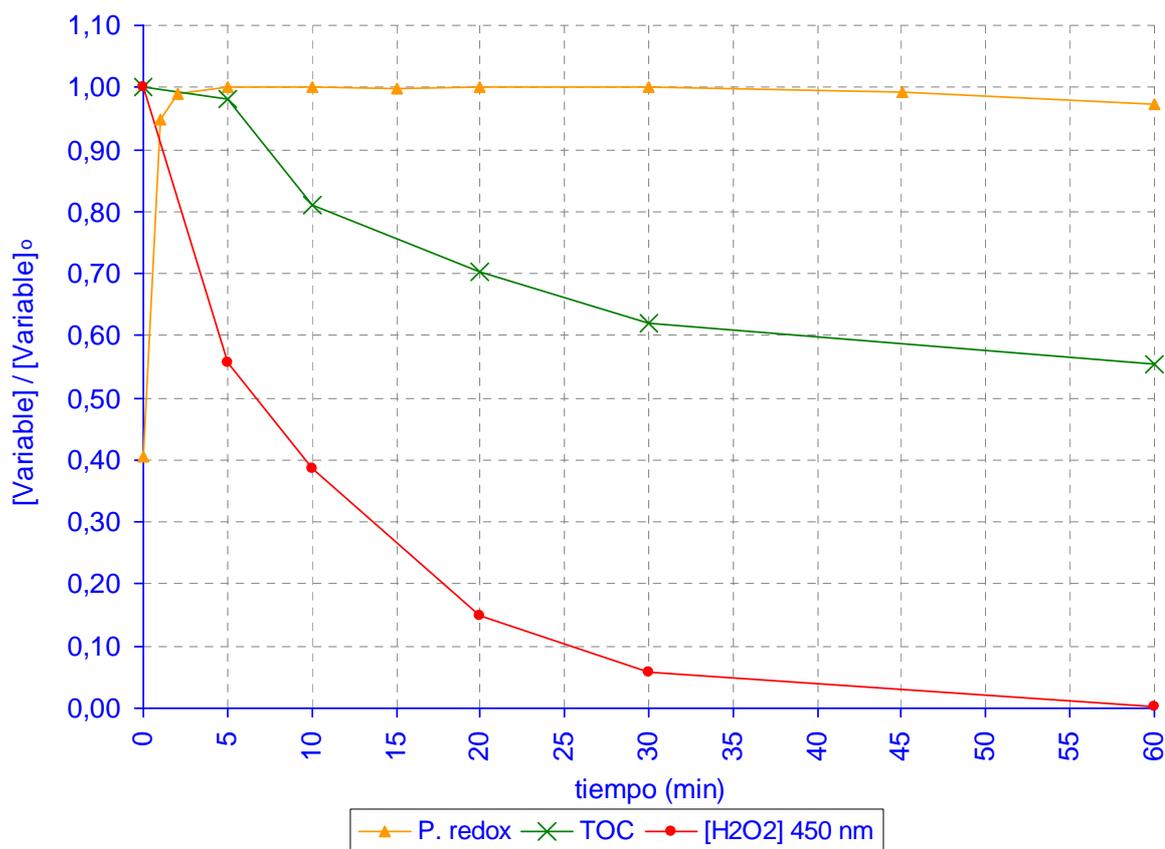


Figura 71. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.21

Tabla 33. Perfil de impurezas HPLC de los experimentos del SMT.11 al SMT.21

MOSTRA	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MÁS POLARES QUE LA SMT						AREA SMT	CONC. SMT	ÁREAS DE LAS IMPUREZAS MENOS POLARES QUE LA SMT				SUMA AREAS	Incremento suma areas dividido por la area inicial
	IMP0	IMP1	IMP2	IMP3	IMP4	IMP5			IMP6	IMP7	IMP8			
H ₂ O ₂ 600 ppm	0,505		1,553	5,022			0,000	0,00					7,080	
Fe ²⁺ 40 ppm	0,642		0,548	2,761			0,000	0,00					3,951	
D	0,573		5,780	4,050	0,463		657,510	50,065	0,426	0,479			669,280	
D	0,856		2,015	3,827	0,544		649,077	49,424		0,371			656,691	
D			4,872	4,117	0,613		670,631	50,094					680,233	
D			1,834	3,761	3,124		666,042	49,751		0,415			675,176	
11-00	0,765		3,930	2,188	1,597	0,048	638,711	48,64				1,190	648,428	
11-01	1,274	0,090	2,961	3,267									7,592	
11-02	1,306		2,287	3,362									6,955	
11-03	1,515	0,233	1,876	4,103	0,542							0,114	8,383	
11-04	1,627	0,152	1,854	4,443									8,076	
11-05	1,558	0,128	1,602	4,742									8,030	0,9876
12-00	1,174		3,859	2,545	2,542		686,240	52,25					696,359	
12-01	1,245	0,154	3,094	4,483		2,525							11,502	
12-02	1,406	0,238	2,234	4,802									8,680	
12-03	1,355	0,310	2,302	4,882									8,849	
12-04	1,277	0,242	2,376	4,983									8,877	
12-05	1,525		1,901	5,199									8,625	0,9876
13-00	0,981		3,499	2,439	4,015		624,519	47,56					635,454	
13-01	0,913		24,080	3,850	2,443	0,061	0,162		0,169	0,598			32,277	
13-02	1,088		23,243	3,910	2,230	0,104	0,068		0,151	0,489			31,284	
13-03	0,947		16,561	5,645	1,915	0,102			0,091	0,399			25,661	
13-04	0,915		12,747	6,226	1,778	0,056			0,032	0,125			21,879	
13-05	1,079		5,128	6,351	0,000								12,557	0,9802
14-00			4,460	3,181	0,598		636,720	47,56	0,109				645,069	
14-01	0,493	0,226	15,911	3,239	0,410								20,279	
14-02	0,429	0,203	11,581	3,241	0,573				0,339				16,366	
14-03	0,625		7,352	3,205	0,663								11,844	
14-04	0,912		4,671	3,192	0,596								9,371	
14-05	0,409		2,631	3,119	0,685								6,844	0,9894
15-00	0,638		2,395	2,723	1,612		638,675	47,71			1,161		647,204	
15-01	0,642		3,485	4,479	1,042								9,648	
15-02	0,828		3,821	4,409	0,691								9,749	
15-03	0,675		2,757	5,229	0,412								9,072	
15-04	0,414		2,495	3,905	0,506								7,320	
15-05	0,848		1,603	3,137	0,855								6,443	0,9900
16-00	0,762		3,274	3,195	1,227		764,807	57,13			0,765		774,030	
16-01	0,590		2,408	2,987									5,984	
16-02	0,523		1,954	3,353									5,830	
16-03	0,709		1,895	2,967									5,571	
16-04	0,724		1,552	2,699									4,975	
16-05	0,819		1,222	2,417									4,458	0,9942
17-00	0,819		2,572	2,229	1,550		656,981	49,07					664,151	
17-01	0,485	0,219	3,045	2,643	0,426								6,818	
17-02	0,863		2,272	2,200	0,412								5,747	
17-03	0,915	0,165	1,940	2,398	0,000								5,419	
17-04	1,009		2,019	1,976	0,385								5,389	
17-05	1,013		1,840	1,927	0,881		0,527						6,189	0,9907
18-00	0,828		3,386	2,896	2,098		730,260	54,55				1,546	741,014	
18-01	1,250		2,580	2,552									6,382	
18-02	0,535		2,410	2,703	0,473								6,121	
18-03	0,369		1,981	2,433	0,453								5,235	
18-04	0,773			10,220	3,307		2,927						17,226	
18-05	0,613		1,372	1,879	0,865								4,730	0,9936
19-00	0,396		2,921	2,749	1,986		620,732	46,37		0,270		1,126	630,181	
19-01	0,896	0,167	1,707	2,734	0,469								5,974	
19-02	0,727		5,876	4,464	1,704		1,091						13,862	
19-03	0,839		1,617	4,762	0,471								7,689	
19-04	0,912		1,205	2,758	0,601								5,476	
19-05	1,008		1,409	2,521	0,572								5,510	0,9913
20-00	0,655		3,243	2,863	2,330		768,594	57,41				1,079	778,764	
20-01	0,472		2,422	2,738	0,448								6,080	
20-02	0,502		1,842	3,179	0,457								5,979	
20-03	0,387		1,782	2,671	0,438								5,278	
20-04	1,007		1,701	2,611	0,460								5,779	
20-05	0,364		1,350	2,362	0,542								4,618	0,9941
21-00	0,000		3,041	2,424	2,353		527,925	39,44		0,839			536,582	
21-01	0,822	0,189	3,199	2,436	0,384								7,029	
21-02	0,499		3,146	2,665	0,480								6,790	
21-03	0,418	0,313	2,707	2,618	0,872								6,929	
21-04	0,548		2,512	2,225	0,850		0,146						6,281	
21-05	0,624		3,208	2,152	0,453		1,014						7,451	0,9861

4.4. Correlación de variables

- Si $[Fe^{2+}] \uparrow \rightarrow pH \downarrow$

Durante las reacciones de este diseño experimental el pH se ha autorregulado a valores entorno de 3, (valores adecuados según bibliografía).

Independientemente de la cantidad de peróxido de hidrógeno presente si disminuye la concentración de hierro (II) aumenta el pH y viceversa si aumenta la concentración de hierro (II) disminuye el pH.

Tabla 34. Comparativa de pH en función de la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 .

pH	pH				
	ppm's H2O2				
ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024
12			3,5		
20		3,3		3,3	
40	3,1		3,1		3,0
60		3,0		2,9	
68			3,0		

- Si $[Fe^{2+}] \uparrow \rightarrow \frac{-d[H_2O_2]}{dt} \uparrow$

En general se observa una mayor velocidad de desaparición del reactivo peróxido de hidrógeno al aumentar la concentración de hierro (II). Así se puede comprobar en las columnas de concentración inicial de peróxido de 300, 600 y 900 ppm's, tanto en la tabla de la velocidad media de desaparición a los 5 minutos como en las tablas de velocidad media de desaparición a los 20 minutos y a los 60 minutos. Como era de esperar por ser el rol del Fe (II) el de catalizador de la reacción.

Tabla 35. Comparativa de las velocidades, a distintos tiempos, en función de la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 .

$\Delta(H_2O_2)/\Delta t$		ppm's H2O2				
$\Delta(H_2O_2)/\Delta t$	ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024
	12			7,8		
	20		5		14	
	40	16		28		11
	60		29		29	
	68			51		

$\Delta(H_2O_2)/\Delta t$		ppm's H2O2				
$\Delta(H_2O_2)/\Delta t$	ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024
	12			13		
	20		4		31	
	40	7		21		35
	60		13		29	
	68			24		

$\Delta(H_2O_2)/\Delta t$		ppm's H2O2				
$\Delta(H_2O_2)/\Delta t$	ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024
	12			6		
	20		4		12	
	40	3		10		16
	60		5		14	
	68			10		

Comparando los experimentos SMT.13 (12 ppm Fe²⁺), SMT.16 (40 ppm Fe²⁺) y SMT.19 (68 ppm Fe²⁺) en los que la concentración de peróxido de hidrógeno inicial era igual a 600 ppm, se observa claramente que a mayor concentración de hierro (II) inicial, mayor es la velocidad de desaparición del reactivo peróxido de hidrógeno no implicando mayor velocidad de desaparición del contaminante, mayor eficacia o mayor disminución del TOC. Desaparece más rápido el peróxido de hidrógeno en el SMT.19, pero es más efectivo el SMT.16.

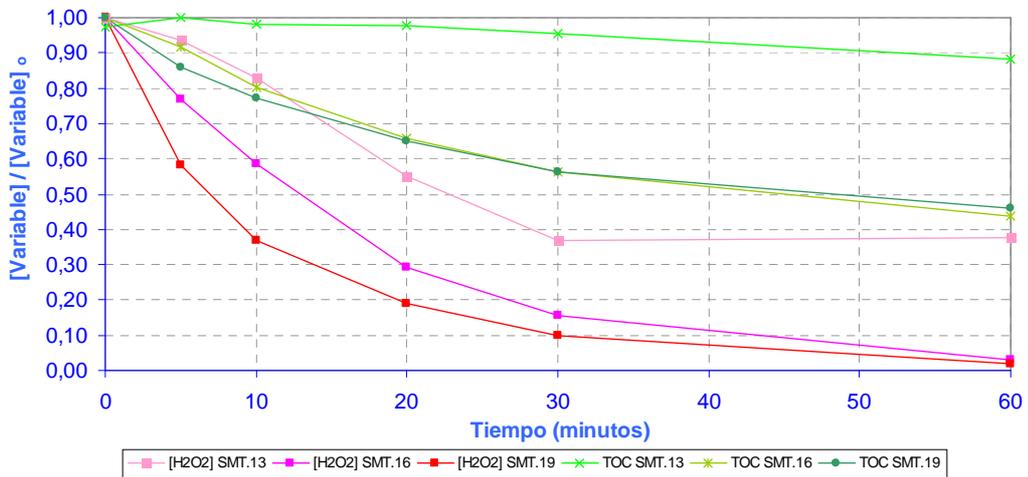


Figura 72. Gráfico compartivo de los experimentos SMT.13, 16 y 19.

- Si $[H_2O_2] \uparrow \rightarrow \frac{-d[H_2O_2]}{dt} \uparrow$

Comparando los experimentos SMT.14 (300 ppm H₂O₂) y SMT.15 (900 ppm H₂O₂) en los que la concentración de hierro (II) inicial era 20 ppm, se observa claramente que a mayor concentración de peróxido inicial mayor es la velocidad de desaparición de este no implicando la mayor velocidad de desaparición mayor eficacia o mayor disminución del TOC.

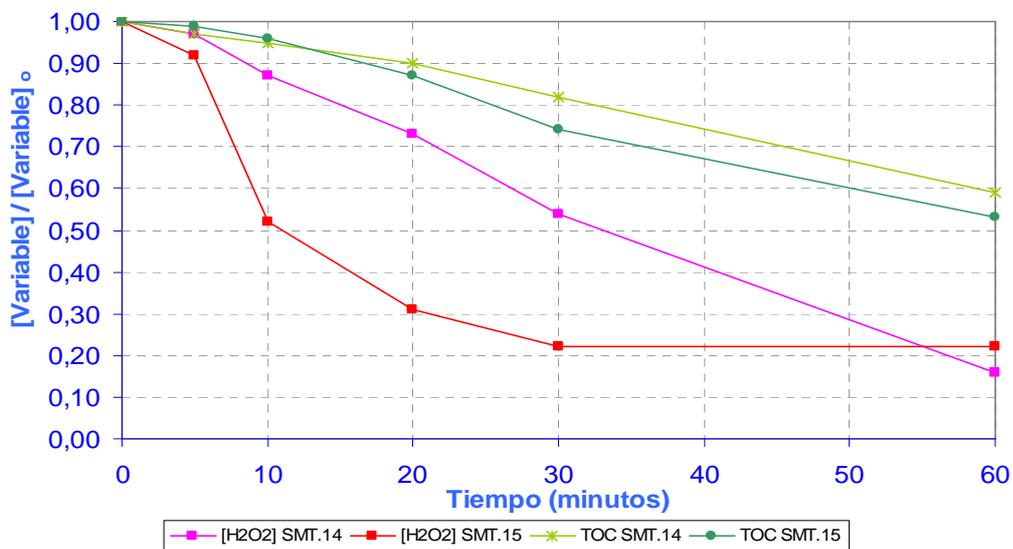


Figura 73. Gráfico comparativo de los experimentos 14 y 15.

- **La concentración inicial de SMT ($[SMT]_0 = 45 \pm 5$ ppm) se hace cero con tan sólo 5 minutos de tratamiento Foto-Fenton en cualquiera de los experimentos realizados, según resultados HPLC.**

Tabla 36. Resultados HPLC de la [SMT] en las muestras tomadas en los experimentos Foto-Fenton

		MOSTRA	AREA SMT	[SMT] en ppm			MOSTRA	AREA SMT	[SMT] en ppm
PATRONES REACTIVOS		H ₂ O ₂ 600 ppm	0,000	0,00	PATRONES REACTIVOS		H ₂ O ₂ 600 ppm	0,000	0,00
		Fe ²⁺ 40 ppm	0,000	0,00			Fe ²⁺ 40 ppm	0,000	0,00
PATRON SMT		D	657,510	50,065	PATRON SMT		D	657,510	50,065
		D	649,077	49,424			D	649,077	49,424
		D	670,631	50,094			D	670,631	50,094
		D	666,042	49,751			D	666,042	49,751
PFC-1	LUZ + SMT	08-00	528,510	40,25	PFC-2	LUZ + SMT	16-00	764,807	57,13
	+	08-01				+	16-01		
	50 ppm Fe ²⁺	08-02				40 ppm Fe ²⁺	16-02		
	+	08-03				+	16-03		
	600 ppm H ₂ O ₂	08-04				600 ppm H ₂ O ₂	16-04		
		08-05				16-05			
PFC-2	LUZ + SMT	11-00	638,711	48,64	PFC-2	LUZ + SMT	17-00	656,981	49,07
	+	11-01				+	17-01		
	60 ppm Fe ²⁺	11-02				60 ppm Fe ²⁺	17-02		
	+	11-03				+	17-03		
	900 ppm H ₂ O ₂	11-04				300 ppm H ₂ O ₂	17-04		
		11-05				17-05	0,527		
PFC-2	LUZ + SMT	12-00	686,240	52,25	PFC-2	LUZ + SMT	18-00	730,260	54,55
	+	12-01				+	18-01		
	40 ppm Fe ²⁺	12-02				40 ppm Fe ²⁺	18-02		
	+	12-03				+	18-03		
	1024 ppm H ₂ O ₂	12-04				600 ppm H ₂ O ₂	18-04		2,927
		12-05				18-05			
PFC-2	LUZ + SMT	13-00	624,519	47,56	PFC-2	LUZ + SMT	19-00	620,732	46,37
	+	13-01	0,162			+	19-01		
	12 ppm Fe ²⁺	13-02	0,068			68 ppm Fe ²⁺	19-02		1,091
	+	13-03				+	19-03		
	600 ppm H ₂ O ₂	13-04				600 ppm H ₂ O ₂	19-04		
		13-05				19-05			
PFC-2	LUZ + SMT	14-00	636,720	47,56	PFC-2	LUZ + SMT	20-00	768,594	57,41
	+	14-01				+	20-01		
	20 ppm Fe ²⁺	14-02				40 ppm Fe ²⁺	20-02		
	+	14-03				+	20-03		
	300 ppm H ₂ O ₂	14-04				600 ppm H ₂ O ₂	20-04		
		14-05				20-05			
PFC-2	LUZ + SMT	15-00	638,675	47,71	PFC-2	LUZ + SMT	21-00	527,925	39,44
	+	15-01				+	21-01		
	20 ppm Fe ²⁺	15-02				40 ppm Fe ²⁺	21-02		
	+	15-03				+	21-03		
	900 ppm H ₂ O ₂	15-04				176 ppm H ₂ O ₂	21-04		0,146
		15-05				21-05	1,014		

Se observa claramente que en todas las reacciones Foto-Fenton que se han aplicado sobre la SMT, se consigue que esta sustancia se degrade por completo a los 5 minutos de reacción. En todas las muestras tomadas a los 5 minutos de reacción, codificadas como XX-01, no se detecta área de SMT.

Por lo tanto se evidencia la facilidad con la que se descompone la SMT por el proceso Foto-Fenton aunque esto no implica que los subproductos formados sean biodegradables y no tóxicos.

No se puede hacer un seguimiento cinético de la degradación de la SMT porque es muy rápida y no disponemos de material adecuado para coger muestras en fracciones de una cantidad de segundos determinada. Sin embargo aunque no podamos hacer dicho seguimiento los resultados de HPLC demuestran que se supera con creces la cinética de la oxidación fotocatalítica de la SMT publicada por J.Kaniou, K. Pitarakis, I. Barlagianni y I. Poullos.

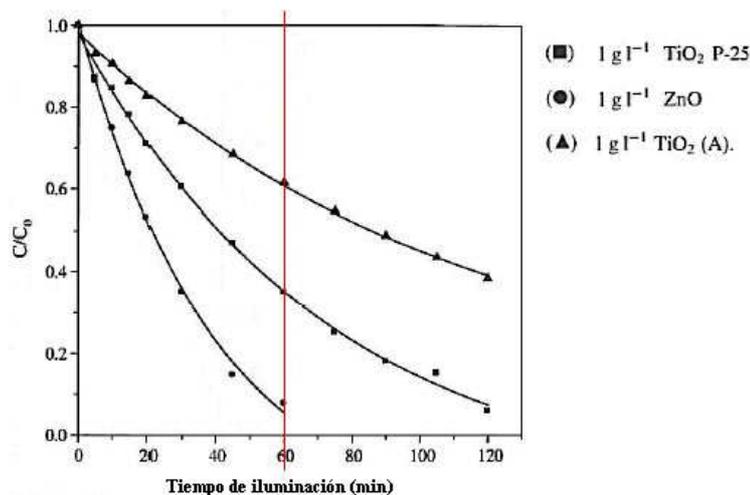


Figura 74. Fotodegradación de 50 mg/l de SMT en función del tiempo de irradiación y del catalizador utilizado.

- **La completa descomposición de la SMT no implica la desaparición total del TOC.**

La SMT desaparece al 100 % en 5 minutos, pero el TOC no. Después de 60 minutos de tratamiento el TOC sólo disminuye en un 60 %. Esto indica que al descomponerse la SMT se forman subproductos orgánicos, algunos de los cuales son refractarios al proceso Foto-Fenton, no oxidándose completamente a CO₂. Estos subproductos refractarios quedan de forma permanente en la mezcla de reacción en forma oxidada dando TOC.

No se produce la oxidación total a CO₂ de la SMT (C₁₂H₁₄N₄O₂S):



- **Hipótesis de la correlación entre el pH y la concentración de SMT**

Se observan los siguiente hechos experimentales:

- De los resultados HPLC se observa que **la SMT desaparece a los 5 minutos** en todos los tratamientos Foto-Fenton aplicados.
- **El pH** en todos los tratamientos Foto-Fenton **desciende de 5** (pH inicial) a un valor entorno **a 3**, también **a los 5 minutos de tratamiento**.
- Durante el tratamiento Foto Fenton, el pH se mantiene constante en valores entorno a 3 (valor recomendado según bibliografía y referencias), sin tener que añadir ácidos y/o bases. Es decir el sistema se autorregula sólo al valor de pH adecuado.
- Se observa que en todos los blancos del proceso Foto-Fenton, exceptuando el Fenton se mantiene la concentración de SMT y también se mantiene el pH inicial de 5. Es decir, la reducción del pH de 5 a 3 sólo ha tenido lugar en los experimentos Fenton y Foto-Fenton.

De los hechos experimentales observados se puede establecer la siguiente relación:

Al descomponerse la SMT se libera un compuesto de carácter ácido que hace disminuir el pH a valores de 3. Este compuesto podría ser el dióxido de azufre resultante de la liberación del grupo sulfonilo. Una vez liberado el SO₂ en un medio oxidante acuoso, se oxida rápidamente a SO₃, que reacciona con el agua para dar H₂SO₄, disminuyendo el pH.

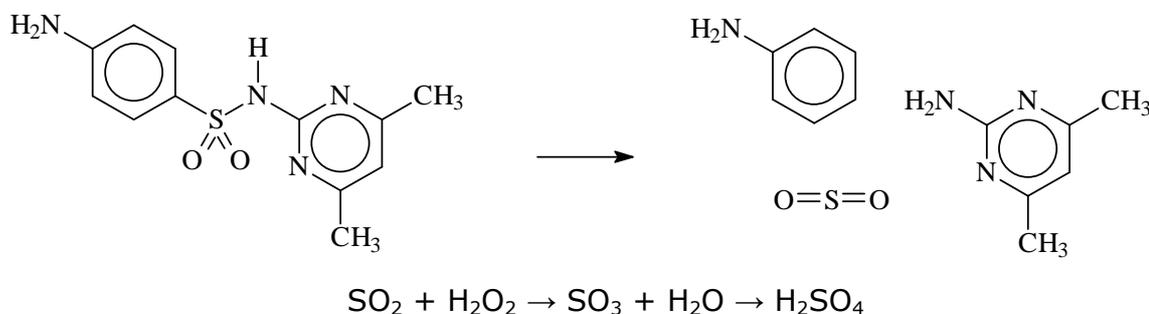


Figura 75. Esquema hipótesis descomposición inicial SMT

Esta hipótesis explicaría los hechos experimentales observados.

Además el pH se puede explicar que se mantiene entorno a valores de 3 durante el tratamiento foto-fenton porque algunos de los subproductos resultantes de la oxidación son básicos como la anilina y el derivado de la pirimidina, que a su vez al ser oxidados pueden dar lugar a otros compuestos básicos. Así estos compuestos básicos neutralizan en parte a los compuestos ácidos resultantes de la oxidación de la materia orgánica a ácidos y a CO₂.

- **Como algunos subproductos de descomposición de la SMT son también tóxicos (anilina, pirimidina), interesa más aplicar el proceso Foto-Fenton que elimina la SMT y disminuye el TOC en un 60 % que el proceso Fenton que elimina la SMT pero no consigue disminuir el TOC.**
- **Si la cantidad de hierro (II) añadida es menor a 20 ppm's no se forman posos. Si es mayor o igual a 20 ppm's sí que se forman posos de hierro, en mayor cantidad cuanto más hierro (II) se haya adicionado.**



Figura 76. Posos de hierro resultantes del tratamiento Foto-Fenton

- **Dentro de los rangos experimentados, la combinación $[Fe^{2+}] = 20$ ppm y $[H_2O_2] = 300$ ppm es la más económica para las descomposición en 5 minutos de la SMT, en otros productos orgánicos más oxidados.**

Todas las combinaciones permiten la descomposición de la SMT en 5 minutos.

Para estimar el coste económico de cada una de las combinaciones experimentadas se ha calculado el coste de los reactivos por ppm.

Así tenemos que el coste del H_2O_2 es de 0,00006 €/ppm y el coste del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ es de 0,00024 €/ppm.

También se tiene en cuenta que el reactivo de hierro tiene un coste adicional de depuración dado que se forman posos que deben ser eliminados por filtración. Este coste adicional lo estimamos multiplicando por 3 el coste del reactivo. En cambio el peróxido no tiene coste de depuración porque se descompone en oxígeno y agua.

De esta forma se podría estimar el coste del tratamiento en función de los reactivos peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro heptahidratado como sigue:

$$Coste = \left([Fe^{2+}] \times 0,00024 \frac{\text{€}}{\text{ppm}} \times 3 + [H_2O_2] \times 0,00006 \frac{\text{€}}{\text{ppm}} \right) \quad (19)$$

Ajustándonos sólo a los experimentos realizados la combinación más económica es $[Fe^{2+}] = 20$ ppm y $[H_2O_2] = 300$ ppm.

Tabla 37. Relación de costes en función de la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 .

	ppm's H2O2				
ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024
12			0,0446		
20		0,0324		0,0684	
40	0,0394		0,0648		0,0902
60		0,0612		0,0972	
68			0,0850		

Nota: Los valores resaltados en rojo indican el menor coste económico

- **El tiempo necesario para alcanzar la mayor disminución de TOC, en los rangos experimentados, es de como mínimo 60 minutos.**

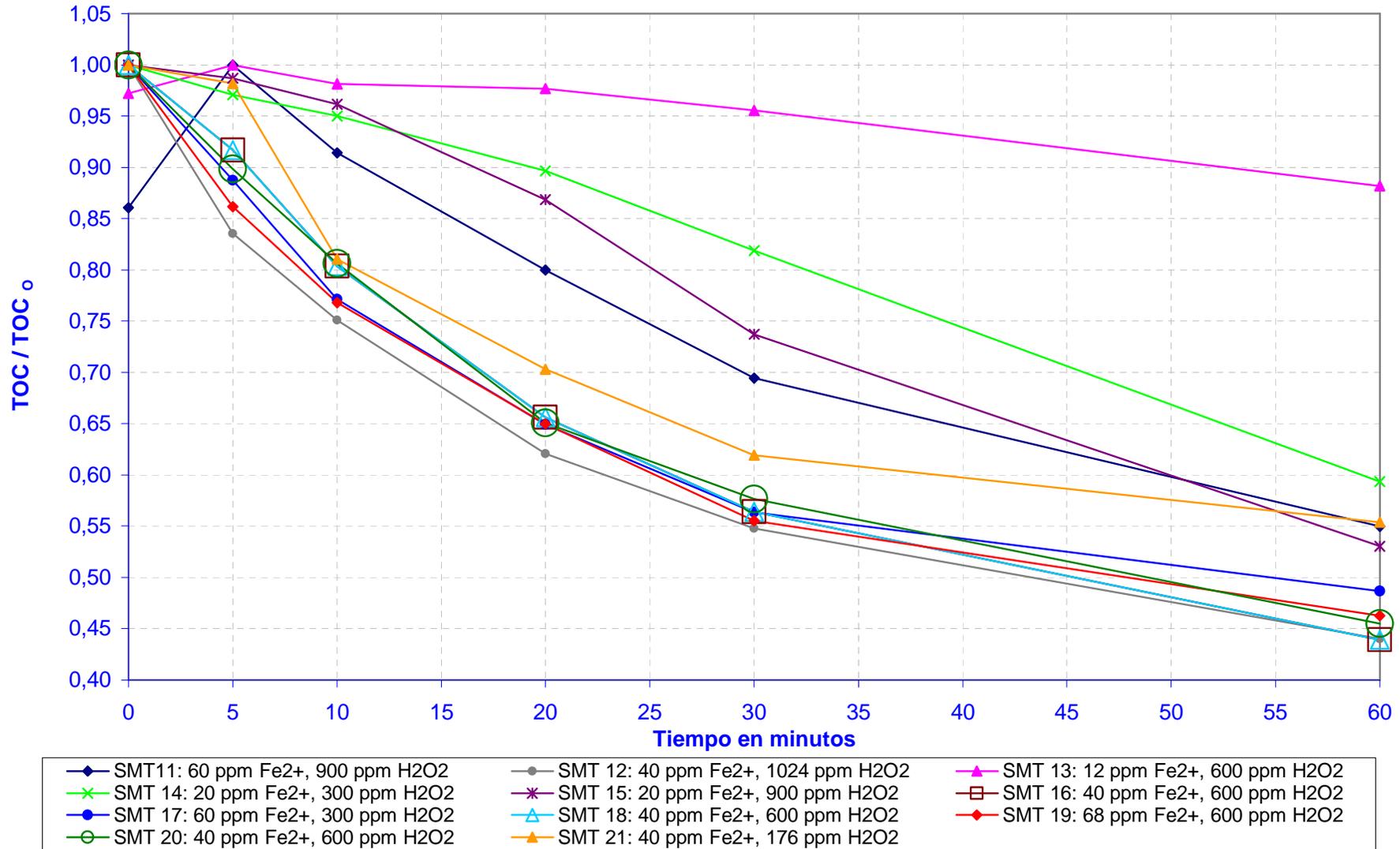


Figura 77. Comparación de la disminución del TOC de los experimentos del estudio Foto-Fenton a 60 minutos.

Se observa en el gráfico que el TOC disminuye en todos los experimentos de forma constante hasta los 60 minutos. También se observa que trascurridos 60 minutos no se ha llegado al final de la reacción aunque no le queda poco tiempo más para llegar por el acercamiento asintótico de casi todas las curvas experimentales.

- **En el rango experimentado, la combinación de valores de $[Fe^{2+}]$ y $[H_2O_2]$ para obtener la mayor degradación del TOC es respectivamente 40 ppm y 600 ppm.**

Tabla 38. Tablas de porcentajes de disminución del TOC a 20 y 60 minutos en función de las concentraciones de Fe(II) y H_2O_2 .

A los 20 minutos						A los 60 minutos					
% Δ (TOC)						% Δ (TOC)					
Δ (TOC)	ppm's H2O2					Δ (TOC)	ppm's H2O2				
ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024	ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024
12			2			12			12		
20		10		13		20		41		47	
40	30		34		38	40	45		56		56
60		35		20		60		51		45	
68			35			68			54		

Nota: Los valores resaltados en rojo indican el mayor % de disminución

De las tablas se deduce que los valores más eficaces de nuestro estudio dependen del tiempo de tratamiento:

La mejor combinación de reactivos experimentada para la obtener la mayor disminución de TOC a los 20 minutos de tratamiento, trabajando en discontinuo es la de 40 ppm's de hierro (II) y 1024 ppm's de H_2O_2

La mejor combinación de reactivos experimentada para la obtener la mayor disminución de TOC a los 60 minutos de tratamiento, trabajando en discontinuo es la de 40 ppm's de hierro (II) y 600 ppm's de H_2O_2

Aumentando más los valores respecto a los indicados para los 60 minutos de tratamiento no se consigue un aumento significativo de la disminución del TOC.

Viendo el gráfico (figura 79) se observa que la máxima degradación del TOC a 60 minutos se encuentra entorno al 55 %. Se consigue con la combinación de 40 ppm de Fe^{2+} y 600 ppm de H_2O_2 o bien si se aumentan ligeramente sólo una de las dos cantidades. Así se constata con los experimentos SMT 12, 16, 18, 19 y 20.

Sin embargo si se aumentan las dos cantidades simultáneamente se pierde eficacia (experimento SMT.11).

Confirmación de los valores óptimos con los datos HPLC:

Los valores óptimos de 40 ppm's de hierro (II) y 600 ppm's de H_2O_2 para obtener la máxima disminución de TOC a los 60 minutos también se deducen del estudio del perfil de impurezas por HPLC de cada uno de los experimentos del SMT-11 al SMT-21.

Dado que todas las impurezas y el contaminante SMT corresponden a materia orgánica, sumando todas las áreas de las impurezas y de la SMT se estima la materia orgánica total de cada muestra analizada. Se observa que en cada experimento la suma total de las áreas (estimación de la materia orgánica total), disminuye progresivamente hasta los 60 minutos y de una forma rápida en los primeros 5 minutos.

Calculando la máxima disminución de la suma de las áreas del final respecto del inicial de cada experimento, se comprueba que las máximas disminuciones se consiguen en los experimentos 16, 18 y 20, en los que se utilizó la combinación de 40 ppm de Fe^{2+} y 600 ppm de H_2O_2 .

- **Dentro de los rangos experimentados, la combinación $[Fe^{2+}] = 20$ ppm y $[H_2O_2] = 900$ ppm es la de menor coste económico por ppm de TOC depurado.**

Para estimar el coste económico por ppm de TOC depurado (€ / ppm TOC) dividimos el coste de la combinación de los reactivos empleados por la disminución total en ppm's de TOC conseguida con dicha combinación.

Tabla 39. Coste de la combinación de reactivos en € por litro de agua tratada con 50 ppm de SMT.

ppm's Fe (II)	ppm's H2O2				
	176	300	600	900	1024
12			0,0446		
20		0,0324		0,0684	
40	0,0394		0,0648		0,0902
60		0,0612		0,0972	
68			0,0850		

Tabla 40. Disminución de ppm's de TOC en cada uno de los experimentos realizados.

ppm's Fe (II)	ppm's H2O2				
	176	300	600	900	1024
12			6		
20		20,5		23,5	
40	22,5		28		28
60		26		22,5	
68			27		

Tabla 41. Coste económico por ppm de TOC disminuido.

€/ppm TOC	ppm's H2O2				
	176	300	600	900	1024
ppm's Fe (II)					
12			0,0074		
20		0,0016		0,0029	
40	0,0017		0,0023		0,0032
60		0,0024		0,0043	
68			0,0031		

- **El valor umbral de $[\text{Fe}^{2+}]$ estudiado para que el tratamiento Foto-Fenton consiga disminución de TOC es de 12 ppm.**

Por encima de 12 ppm's de hierro (II) la reacción Foto-Fenton consigue una reducción del TOC entre 40 % y 56 %. Sin embargo, en el experimento de 12 ppm de hierro (II) sólo se consiguió una disminución del 12 % de TOC. Se previenen peores resultados por debajo de 12 ppm's de hierro(II).

- **Valores $[\text{Fe}^{2+}]$ inferiores a 40 ppm's se relacionan con el mecanismo de Fenton Like.**

En los experimentos SMT 13, 14 y 15 en los que la cantidad de hierro es inferior a 40 ppm se observa una pendiente negativa suave de disminución del TOC. En dichos experimentos a los 60 minutos todavía no ha comenzado la inflexión, que indica el inicio del acercamiento al equilibrio o al final de la reacción y todavía les queda 236 ppm, 47 ppm y 195 ppm de H_2O_2 por reaccionar respectivamente.

La pendiente suave indica una lentitud en la disminución del TOC y se relaciona con el mecanismo Fenton-Like asociado a la acción del catión Fe^{3+} . Esta relación se deriva del hecho de que en dichos experimentos al haber poco Fe^{2+} y bastante peróxido, el Fe^{2+} se oxida rápidamente a Fe^{3+} .

El estudio del perfil de impurezas por HPLC revela que en los experimentos SMT 13 y 14, la oxidación fue muy suave no degradándose a CO_2 sino a otros intermedios orgánicos (aumento de la impureza 1) que fueron desapareciendo poco a poco, lo que explica la pendiente negativa suave sin inflexión (ver tabla 58 del perfil de impurezas HPLC).

- **Correlación entre el pH, el color de la mezcla de reacción, la velocidad de desaparición del peróxido de hidrógeno, la presencia de burbujas y la disminución del TOC dentro del rango de experimentos realizados.**

Si el $\text{pH} > 3,2$ la mezcla de reacción es de color naranja-marrón (como la cerveza), la velocidad de desaparición del reactivo peróxido es menor (se observan menos burbujas) y la velocidad de disminución del TOC también es menor, obteniendo en general rendimientos más bajos.

Si el $2,8 < \text{pH} < 3,2$ entonces la mezcla de reacción es de color amarillo, la velocidad de desaparición del reactivo peróxido es mayor (se observan más burbujas) y la velocidad de disminución del TOC también es mayor, obteniendo en general rendimientos mayores.

Hay que destacar que cuando se superan los 40 ppm's de hierro (II) y 600 ppm's de peróxido de hidrógeno, se observan muchas más burbujas y una desaparición más rápida del peróxido de hidrógeno. Esto es debido a la autodescomposición del reactivo peróxido que da lugar a oxígeno (burbujas observadas) y no a una mayor disminución del TOC.

- **El mejor ratio experimentado ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) para obtener la máxima velocidad de reacción es de (15/1). Se observa una relación entre el ratio de reactivos Fenton y la velocidad de reacción.**

Según la bibliografía, el ratio $H_2O_2/Fe(II)$ tiene influencia en la velocidad de reacción. En nuestro caso no podemos hacer el seguimiento de la velocidad de la reacción con la concentración de SMT porque desaparece a los 5 minutos de tratamiento Foto-Fenton. Sin embargo, podemos hacer una estimación de la velocidad de reacción siguiendo la concentración del peróxido de hidrógeno. Se debe indicar que es una estimación dado que el peróxido no desaparece sólo por reacción con la materia orgánica sino que también desaparece por reaccionar con el catalizador y/o consigo mismo descomponiéndose.

Se comprueba que el ratio $H_2O_2/Fe(II)$ tiene una elevada correlación con el tanto por ciento de disminución total a los 60 minutos de peróxido de hidrógeno, que a su vez tiene una relación con una mayor velocidad de reacción y/o desaparición de materia orgánica.

Tabla 42. Tablas de comparación entre el ratio $H_2O_2/Fe(II)$ y la disminución del $[H_2O_2]$ en 60 minutos.

H2O2/Fe(II)						% Δ(H2O2)					
ppm's Fe (II)	ppm's H2O2					ppm's Fe (II)	ppm's H2O2				
	176	300	600	900	1024		176	300	600	900	1024
12			50			12			62		
20		15		45		20		84		78	
40	4		15		26	40	100		97		92
60		5		15		60		99		90	
68			9			68			98		

Se observa que a mayor cantidad de Fe(II), menor es el ratio y mayor es la velocidad de desaparición del peróxido de hidrógeno, lo que no implica una mayor eficacia.

El mejor ratio experimentado es el de 15. Ratios mayores producen velocidades bajas de desaparición del peróxido y de la materia orgánica y están relacionados con la acción del Fe^{3+} (mecanismos Fenton-like) en vez de la acción del Fe^{2+} . Ratios menores producen velocidades más altas de desaparición del peróxido pero no de desaparición de la materia orgánica.

La bibliografía indica que la relación entre peróxido e ión ferroso se sitúa entre 10:1 y 100:1 y que es importante no sobredosificar el catalizador, siendo la dosis mínima de catalizador entre 10 y 15 ppm.

En la experimentación llevada a cabo en este proyecto hemos podido constatar que la dosis de 12 ppm es muy poco eficaz, considerándola dosis umbral. En cuanto a los ratios $H_2O_2/Fe(II)$ que se han experimentado oscilan desde 4:1 a 50:1, siendo el más eficaz el de 15:1.

- **El mejor ratio experimentado ($[H_2O_2]/[SMT]$) en el que se ha obtenido la máxima disminución de TOC en 60 minutos es de (13/1). Este ratio está relacionado con el grado de extensión de la disminución del TOC.**

Según bibliografía el ratio H_2O_2/SMT tiene influencia en el grado de disminución del contaminante. En nuestro caso se comprueba que el ratio tiene cierta correlación con el tanto por ciento de disminución total de TOC a los 60 minutos.

Tabla 43. Tablas de comparación entre el ratio H_2O_2/SMT y la disminución del TOC en 60 minutos.

H2O2/SMT						% Δ (TOC)					
H2O2/SMT	ppm's H2O2					z Δ (TOC)	ppm's H2O2				
ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024	ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024
12			13			12			12		
20		6,7		20		20		41		47	
40	3,9		13		22,8	40	45		56		56
60		6,7		20		60		51		45	
68			13			68			54		

Según los valores encontrados en los experimentos en discontinuo el ratio más adecuado en ppm's es el de 13:1.

La bibliografía indica que la relación estequiométrica molar de peróxido de hidrógeno/contaminante debe oscilar entre 2 y 10. Sin embargo esta relación puede ser a veces de hasta 1000 ya que el contaminante da otros compuestos que también pueden ser atacados por el radical hidroxilo.

- **El ratio resultante ($[SMT]/[Fe^{2+}]$) para la máxima disminución de TOC en 60 minutos es de (1,1/1).**

Tabla 44. Relación Contaminante/catalizador.

SMT/Fe(II)					
SMT/Fe(II)	ppm's H2O2				
ppm's Fe (II)	176	300	600	900	1024
12			3,8		
20		2,3		2,3	
40	1,1		1,1		1,13
60		0,8		0,8	
68			0,7		

La relación entre el contaminante y el catalizador queda fijada por las dos relaciones anteriores.

En los experimentos realizados en este proyecto se concluye que la concentración de Fe(II) debe ser similar a la del contaminante SMT. Por tanto el mejor ratio encontrado es el de 1,1.

- **Correlación entre las variables: TOC (Total organic carbon), IC (inorganic carbon), TC (Total carbon) y pH.**

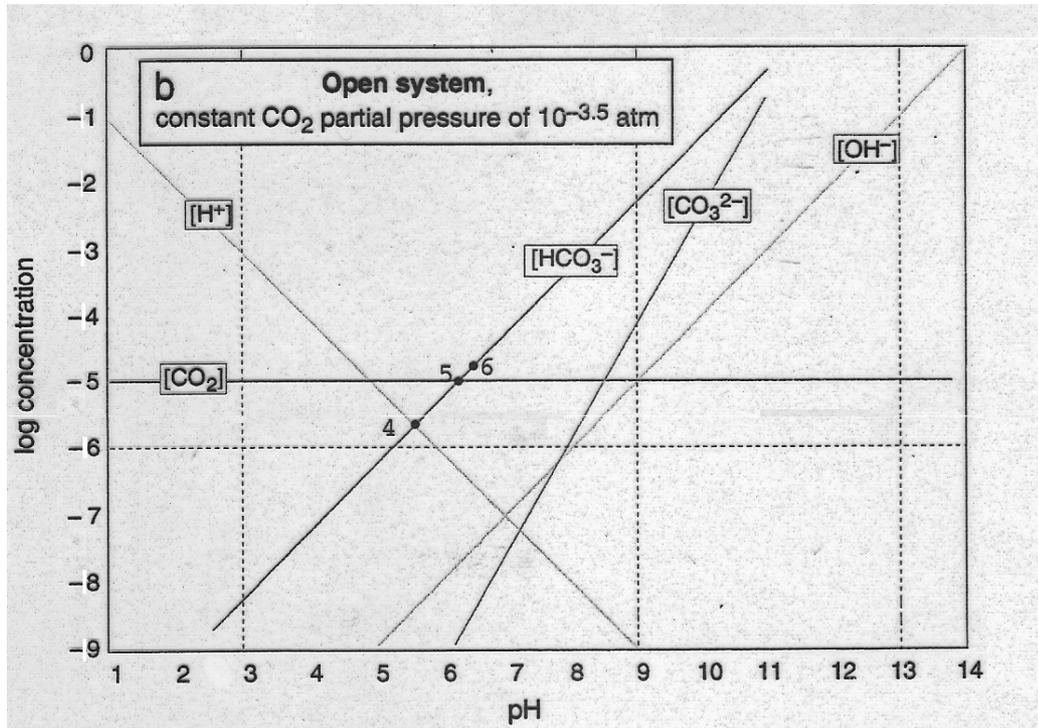


Figura 78. Diagrama logarítmico del equilibrio de las especies de carbono inorgánico en un sistema acuoso abierto.

El diagrama logarítmico del equilibrio en un sistema abierto nos indica que a pH 3, pH en el que transcurren los experimentos, sólo pueden existir las especies CO_2 y H_2CO_3 .

En consecuencia el carbono total inorgánico (IC) es la suma de las concentraciones de $[\text{CO}_2]$ (aq) y $[\text{H}_2\text{CO}_3]$. Sin embargo la concentración de ácido carbónico es muy pequeña porque se descompone rápidamente a CO_2 y se puede despreciar.

Así pues el carbono total inorgánico (IC) es debido a la concentración de CO_2 disuelto en agua.

El carbono total orgánico (TOC) es debido a la materia orgánica disuelta.

El carbono total (TC) es la suma del IC y el TOC. $\text{TC} = \text{TOC} + \text{IC}$

En todos los experimentos se observa como el TOC va disminuyendo y el IC va aumentando, es decir, el carbono orgánico es oxidado a carbono inorgánico (CO_2), el cual no se desprende inmediatamente, sino que una gran parte se queda en disolución, sobresaturando a ésta de CO_2 y una pequeña parte sí que se desprende en forma de gas. El Carbono total disminuye ligeramente por la pequeña cantidad de CO_2 desprendida a la atmósfera.

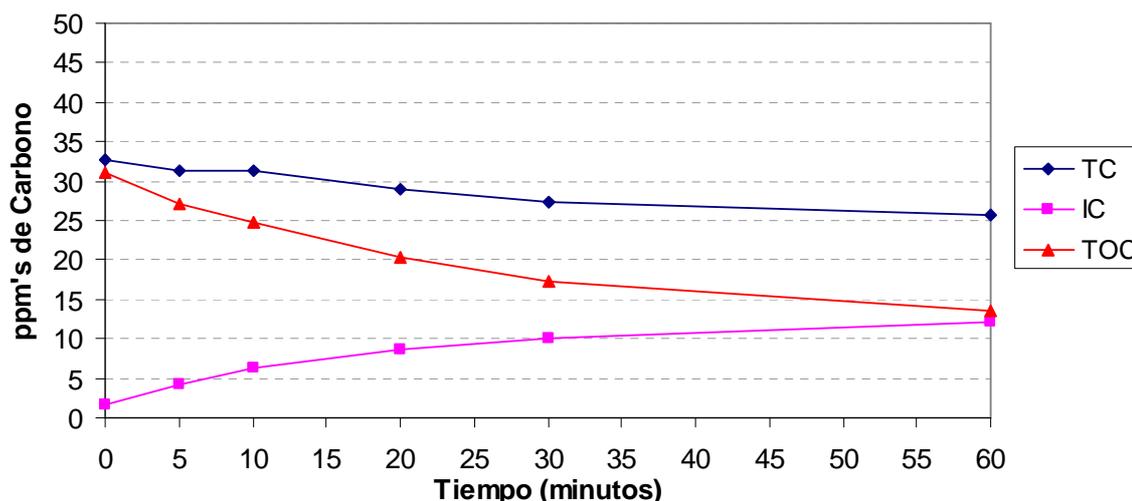


Figura 79. SMT.18 (TC, IC, TOC).

En la figura anterior, se puede observar un ejemplo representativo del comportamiento del TC, IC, TOC de los experimentos realizados. En el anexo IV se encuentran el resto de los gráficos de los diferentes experimentos.

4.5. Conclusiones del estudio Foto-Fenton

Las conclusiones del estudio de las variables (Fe^{2+} , H_2O_2) del proceso Foto-Fenton sobre la SMT en las condiciones indicadas en el apartado "Variables del estudio" son las siguientes:

- Si $[\text{Fe}^{2+}] \uparrow$ ó $[\text{H}_2\text{O}_2] \uparrow \rightarrow \frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \uparrow$
- Si $[\text{Fe}^{2+}] \uparrow \rightarrow \text{pH} \downarrow$
- La concentración inicial de SMT ($[\text{SMT}]_0 = 45 \pm 5$ ppm) se hace cero con tan sólo 5 minutos de tratamiento Foto-Fenton. La completa degradación de la SMT no implica la desaparición total del TOC.
- Dado que algunos subproductos de degradación de la SMT son también tóxicos (anilina, pirimidina), interesa más aplicar el proceso Foto-Fenton que elimina la SMT y disminuye el TOC en un 50 % que el proceso Fenton que elimina la SMT pero no consigue disminuir el TOC.
- Como hipótesis para explicar los hechos experimentales se toma que aplicando el tratamiento Fenton o Foto-Fenton al contaminante SMT, éste se descompone rápidamente en dióxido de azufre, anilina y 2-amino, 4-6-dimetilpirimidina.
- En los rangos experimentados, en función del objetivo del tratamiento:
 - La combinación efectiva más económica para la degradación de SMT en 5 minutos es $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ ppm y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300$ ppm.

- La combinación más económica por ppm de TOC disminuido en 60 minutos es $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ ppm y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300$ ppm
- La combinación para obtener la mayor degradación de TOC en 60 minutos es $[\text{Fe}^{2+}] = 40$ ppm y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600$ ppm
- Respecto al hierro se observa:
 - Si $[\text{Fe}^{2+}] < 40$ ppm el mecanismo es Fenton like, de cinética mas lenta.
 - La $[\text{Fe}^{2+}] = 12$ ppm se considera el valor umbral
 - El mejor ratio estudiado ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) para obtener la mayor velocidad de reacción es de (15/1).
- La reducción máxima de TOC conseguida en 60 minutos, en nuestro estudio experimental, para un TOC inicial de 30 ppm es del 56%. Se ha conseguido con los siguientes reactivos y ratios:
 - $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600$ ppm
 - $[\text{Fe}^{2+}] = 40$ ppm
 - $[\text{SMT}]:[\text{Fe}^{2+}] = 1,1:1$
 - $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SMT}] = 13:1$
 - $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 15:1$
- El TOC disminuido se transforma en CO_2 .

4.6. Experimentos adicionales

4.6.1. Introducción

De las conclusiones obtenidas del estudio del proceso Foto-Fenton en el PFC-2, se deriva la necesidad de llevar a cabo una serie de experimentos adicionales para confirmar hipótesis o validar conclusiones. También se considera oportuno probar la biodegradabilidad de las disoluciones de SMT en diferentes momentos del tratamiento Foto-Fenton.

Objetivo de las pruebas de validación y adicionales:

- a) Confirmar que el proceso Foto-Fenton es mejor que el proceso Fenton en la disminución de TOC.
- b) Confirmar las mejores cantidades experimentadas de Fe^{2+} y H_2O_2 para obtener la máxima disminución del TOC en el proceso Foto-Fenton a temperatura ambiente en discontinuo.
- c) Confirmar la correlación de las variables pH, TOC, TC, e IC.
- d) Avalar la hipótesis de la degradación de la SMT en anilina.

- e) Averiguar si se consigue mejorar el rendimiento del proceso Foto-Fenton, añadiendo más peróxido de hidrógeno una vez se ha agotado el inicial.
- f) Averiguar si trabajando en discontinuo, pero alargando el proceso hasta dos horas se consigue incrementar la degradación.
- g) Averiguar si la SMT se degrada en menos de 5 minutos tanto en el proceso Fenton, como en el Foto-Fenton y comprobar si tras la degradación se observa la presencia de Anilina.
- h) Averiguar si la disolución de SMT y de los crudos de reacción de diferentes experimentos son biodegradables mediante Microcat (bacterias aeróbicas liofilizadas y soportadas en carbón activo).
- i) Diseñar y construir un prototipo de reactor que pueda mejorar el rendimiento del proceso y trabajar en discontinuo o en continuo.

4.6.2. Codificación y descripción de los experimentos

Tabla 45. Codificación de los experimentos.

CÓDIGO	OBJETIVO	DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO ADICIONAL
SMT.22	h	OXIDACIÓN BIOLÓGICA SMT CON MICROCAT
SMT.23	e	VALIDACIÓN FOTO-FENTON A PARTIR DEL EXPERIMENTO SMT.21
SMT.24	a, b, d, e, f, g	VALIDACIÓN FOTO-FENTON A 2 HORAS Y ADICIÓN DE MÁS H ₂ O ₂ DESPUÉS DE LAS 2 HORAS
SMT.25	a, g	VALIDACIÓN FENTON A 2 HORAS
SMT.26	d	COMPROBACIÓN HIPÓTESIS pH POR LIBERACIÓN SO ₂
SMT.27	h	OXIDACIÓN BIOLÓGICA SMT+Fe CON MICROCAT
SMT.28	h	OXIDACIÓN BIOLÓGICA CON MICROCAT DEL SMT.17
SMT.29	h	VALIDACIÓN CON ETANOL DEL MICROCAT
SMT.30	i	DISEÑO DE NUEVO REACTOR

La columna de objetivos de la tabla anterior establece la relación del experimento con el interés y objetivo del mismo explicado en el apartado anterior.

4.6.3. Validación Foto-Fenton a 2 horas

El experimento SMT.24 fue realizado el 18/04/08, en las siguientes condiciones: $t = 20 - 21 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ ppm}$, 500 rpm, Volumen de reacción = 1 L, circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa y luz a 21 cm de altura.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

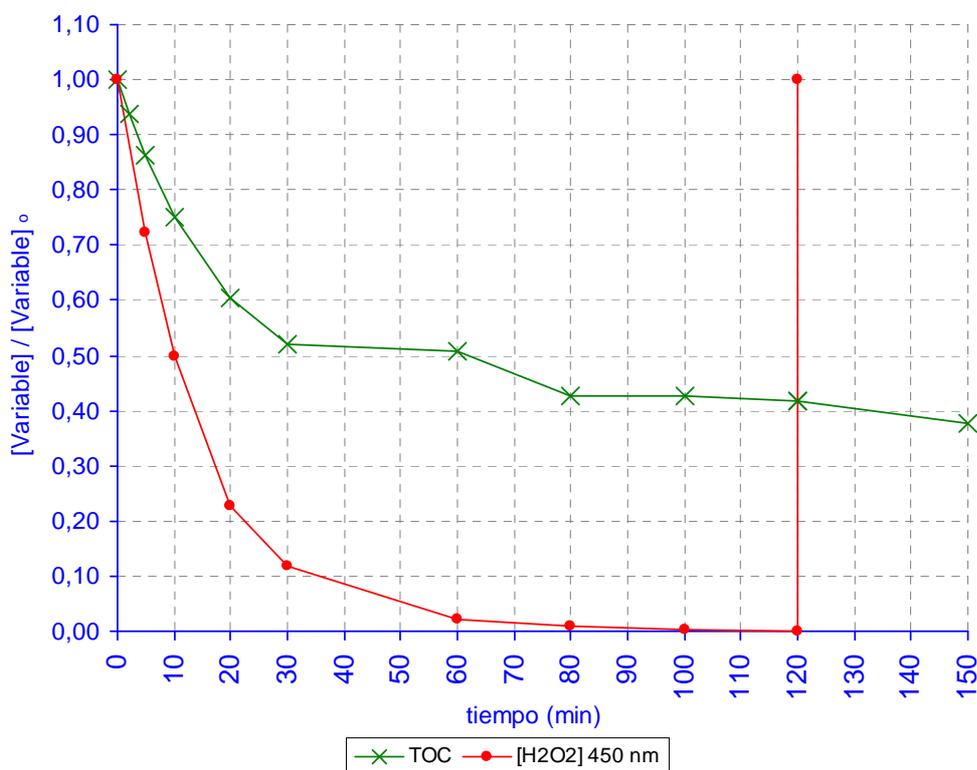


Figura 80. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.24.

Se observa que el tiempo mínimo de tratamiento para obtener la máxima disminución del TOC es de 80 minutos, alcanzando el equilibrio o final de la reacción a partir de este tiempo. De 60 a 80 minutos se produce una disminución del 10 % del TOC. Este perfil es idéntico al obtenido en el experimento SMT.08, del PFC-1, confirmándose esta conclusión.

También se observa que no es efectivo adicionar más peróxido de hidrógeno, una vez se ha agotado la dosis anterior. Este hecho fue también confirmado con el experimento SMT.23 a partir del crudo final del experimento SMT.21,

El crudo o resto del experimento SMT.21, como todos los otros crudos de los experimentos del PFC-2 guardados en la nevera, presentaba un poso amarillónaranja que deberían ser sales de hierro y/o compuestos quelatados con el hierro. Esto nos hizo pensar que quizás el TOC en el líquido sobrenadante sería bastante inferior.



Figura 81a. Residuos de cada experimento.



Figura 81b. Posos resultantes tras los experimentos.

Se analizó el TOC del líquido sobrenadante y la mezcla obtenida después de agitar. Se contrastó el valor del TOC final del experimento. Se concluye que los posos observados, no disminuyen considerablemente el TOC del líquido sobrenadante.

A partir de la mezcla iniciamos un tratamiento foto-fenton añadiendo cantidades pequeñas de peróxido de hidrógeno (200 ppm de peróxido al inicio, a los 30 minutos y a los 60 minutos). Después de 1 hora de tratamiento se comprobó que no disminuyó el TOC y que la concentración de peróxido aumentaba, debido a que no se producía reacción.

Se concluye que no es efectivo añadir más peróxido una vez agotado el inicial.

4.6.4. Validación del Fenton a 2 horas

El experimento SMT.25 fue realizado el 25/04/08, en las siguientes condiciones: $t = 20 - 21 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{SMT}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 50 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 600 \text{ ppm}$, 500 rpm , Volumen de reacción = 1 L , circulación de agua a temperatura ambiente por la camisa.

Ver los datos primarios del experimento en el anexo V y las tablas de dichos datos en el anexo IV.

A continuación se muestra la representación gráfica de los datos experimentales:

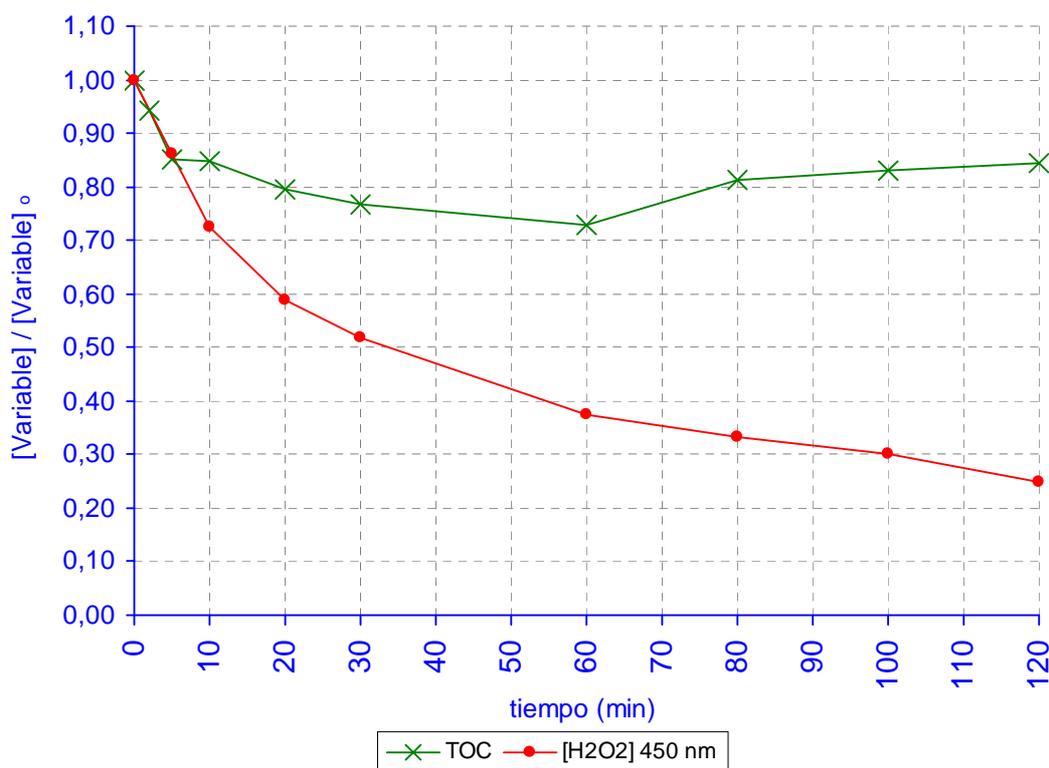
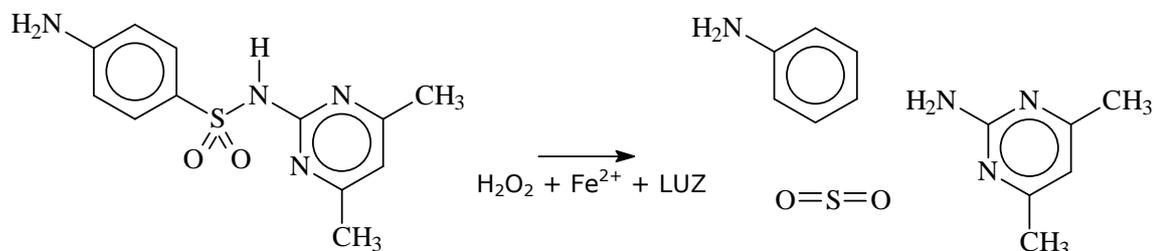


Figura 82. Representación gráfica de los resultados del experimento SMT.25.

Queda validado que el proceso Fenton es disminuye mucho menos el TOC que el proceso Foto-Fenton en las mismas condiciones estudiadas.

4.6.5. Confirmación de hipótesis de descomposición de SMT

Como hipótesis para explicar los hechos experimentales se toma que aplicando el tratamiento Fenton o Foto-Fenton al contaminante SMT, éste se descompone rápidamente en dióxido de azufre, anilina y 2-amino, 4-6-dimetilpirimidina.



DISEÑO DE UNA PRUEBA EXPERIMENTAL PARA VALIDAR LA HIPÓTESIS FORMULADA REALIZADA:

Si fuese cierta la hipótesis formulada a partir de 50 mg de Sulfametazina (0,00018 moles) se liberarían 0,00018 moles de SO₂, que darían lugar a 0,00018 moles de ácido sulfúrico que se disociarían, de forma instantánea en H⁺ y SO₄²⁻.

Como hemos trabajado con 50 mg de SMT en un litro de agua, decidimos añadir a 1 litro de agua sin SMT una cantidad de ácido sulfúrico del 96 % que contenga 0,00018 moles para comprobar si el pH desciende a valores de 3.

CÁLCULOS:

$$50 \text{ mg SMT} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol SMT}}{278,32 \text{ g SMT}} = 0,00018 \text{ moles SMT}$$

$$0,00018 \text{ mol } H_2SO_4 \times \frac{98 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \times \frac{100 \text{ g } \text{ác Sulfúrico } 96\%}{96 \text{ g } H_2SO_4} \times \frac{1000 \mu\text{l}}{1,84 \text{ g}} = 10 \mu\text{l } \text{ác Sulfúrico } 96\%$$

RESULTADOS EXPERIMENTALES:

pH inicial de 1 Litro de agua: 5,15

pH tras adicionar 10 μl de ácido sulfúrico del 96 %: 3,26

CONCLUSIÓN:

La hipótesis sugerida, no es refutada, porque la prueba realizada la avala.

Todos los medicamentos sulfas tendrán un comportamiento similar frente al tratamiento foto-fenton.

El seguimiento y/o cuantificación de la concentración de los iones sulfato nos indicará cuanto se ha degradado la SMT, análisis que podría sustituir al HPLC. Es decir [SMT] = [SMT] inicial - [SO₄²⁻]

4.6.6. Búsqueda de la presencia de anilina. Toxicidad

En los experimentos adicionales SMT.24 y SMT.25 de validación del proceso Foto-Fenton y Fenton respectivamente se tomaron muestras a los 2 minutos de iniciar el tratamiento para averiguar si la SMT era degradada en menos de 5 minutos. También se tomó muestra de anilina pura para poder averiguar si era una de las impurezas que se observaba en los cromatogramas de HPLC.

Los resultados analíticos del HPLC se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 46. Resultados HPLC

DIA 13/05/08	MÉS POLARS QUE SMZ						MENYS POLARS QUE SMZ					
	IMP0 Area	IMP1 Area	IMP2 Area	IMP3 Area	IMP4 Area	SMZ Area	SMZ Amount	IMP5 Area	IMP6 Area	IMP7 Area	IMP8 Area	
H2O2 600 ppm	0,718		2,866									
Fe2+ 40 ppm	0,492		0,612									
ANILINA			1,669							193,262	2,291	
A	0,179	0,632	1,734				56,224	4,533		0,234		
B			1,947			3,077	136,942	10,466				
C	0,533		2,121			3,626	335,948	25,093			0,183	
D			3,586			4,517	673,538	49,907			0,556	
24-00	0,456		3,495			4,914	656,039	48,620		0,544		
24-01	0,482		4,224									
24-02	0,811		4,857									
24-03	0,998		5,150									
24-04	0,546		5,246									
24-05	0,558		4,861									
24-06	0,746		4,392									
24-07	0,656		4,796									
24-08	0,594		4,474									
24-09	0,514		4,455									
24-10	0,516		3,518									
24-11	0,747		3,613									
A	0,640		0,944				56,794	4,575				
B	0,455		0,815			3,326	136,771	10,454				
C	0,608		2,131			3,845	335,706	25,076			0,265	
D	0,443		3,931			2,193	671,885	49,785			0,598	
25-00	0,643		4,792			4,772	646,712	47,935				
25-01	0,739		4,572									
25-02	0,547		4,906									
25-03	0,514		12,327									
25-04	0,718		4,053									
25-05	0,717		4,041									
25-06	0,539		3,927									
25-07	0,674		3,781									
25-08	0,533		3,710									
25-09	0,504		3,722									
23-00	0,741		5,762			3,399	0,826	0,462				
23-01	0,703		4,323									
23-02	0,679		3,921									
23-03	0,465		3,577									

De los resultados HPLC se deduce lo siguiente:

- El patrón de ANILINA, en las condiciones en las que se ha realizado el análisis, da un pico a 3,3 minutos aproximadamente, codificado como impureza 7. En todos los experimentos se ha detectado un pico a este tiempo de retención antes de proceder a su degradación. Debe ser una impureza inherente al proceso de síntesis del antibiótico.
- De la recta de calibrado de la SMT en el análisis de HPLC, se deduce que el tiempo de retención, en las condiciones en las que se ha realizado el análisis, es de aproximadamente 2,2 minutos. Se puede comprobar que, en sólo 2 minutos de experimento, desaparece el pico que sale a ese tiempo, por lo que se concluye que la SMT se degrada.

Se determina que con el Proceso Fenton o con el proceso Foto-Fenton se elimina el efecto antibiótico provocado por la SMT, por lo que se entiende que la toxicidad y/o efecto antibiótico se reduce.

4.6.7. Estudios de biodegradabilidad con Microcat

Se someten a esta prueba:

- Una disolución de SMT (Experimento SMT.22)
- Una disolución de SMT con Fe^{2+} (Experimento SMT.27)
- El crudo del experimento SMT.17, como representativo de cualquier otro crudo del tratamiento Foto-Fenton con la peculiaridad de que su peróxido de hidrógeno residual es despreciable y por lo tanto no afecta a las bacterias (Experimento SMT.28).
- Prueba del método de biodegradabilidad mediante MICROCAT con Etanol (Experimento SMT.29)



Figura 83a. Bacterias MICROCAT.



Figura 83b. Sistema de inserción de aire.



Figura 83c. Proceso de aireado.



Figura 83d. Filtro del aireador.

El estudio de biodegradabilidad en cada uno de estos experimentos consistió en adicionar a 1 litro de disolución contenido en una probeta, 2 gramos de Microcat e introducir un difusor en el fondo por el que constantemente salía aire, impulsado por una pequeña bomba eléctrica. La aireación se mantuvo en todos los experimentos un mínimo de 24 horas y en algunos se alargó a 48 horas.

Si las aguas tratadas en cada experimento son biodegradables con el producto empleado (MICROCAT) el TOC, analizado tras la filtración descendería, pero en ningún caso disminuyó el TOC sino que éste aumentó considerablemente. Este aumento es debido a la toxicidad de las aguas tratadas, que destruyeron a las propias bacterias, convirtiéndolas en materia orgánica detectable por el TOC.

Se concluye que la SMT, la SMT+Fe²⁺ y cualquier crudo o resto final tras un tratamiento Foto-Fenton no son biodegradables con el producto comercial utilizado.

4.6.8. Correlación de pH, TOC, IC y TC a 2 horas en Foto-Fenton

Con el experimento de validación de Foto-Fenton a 2 horas se corrobora la correlación entre el pH, TOC, IC y TC.

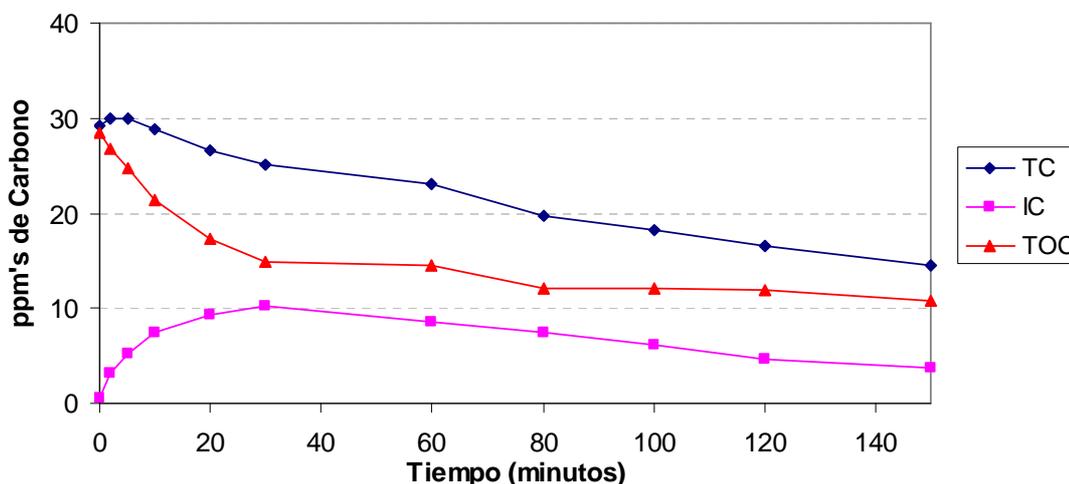


Figura 84. SMT.24 (TOC, TC, IC)..

A pH 3 sólo pueden existir las especies CO_2 y H_2CO_3 . Ambos compuestos están en equilibrio en disolución acuosa pero el ácido carbónico es despreciable porque la concentración del dióxido de carbono en equilibrio es 650 veces mayor a la del ácido carbónico.

$$\begin{aligned}
 [\text{CO}_{2(\text{aq})}] &= 650 [\text{H}_2\text{CO}_3] \\
 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] &= [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \sim [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \\
 [\text{CO}_{2(\text{aq})}] &= K_H P_{\text{CO}_2} \\
 K_H &= 10^{-1.5} \quad P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \\
 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] &= 10^{-1.5} \times 10^{-3.5} = 10^{-5} \text{M} \\
 \text{CT} &= [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \text{ Balance de masas} \quad (20)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto el equilibrio a presión atmosférica de un sistema acuoso abierto comporta una concentración de CO_2 igual a 10^{-5} M, que corresponde a 10^{-5} moles CO_2 * 44 g/mol = 0,00044 g/L CO_2 = 0,44 ppm CO_2 = 0,12 ppm C

En equilibrio con la atmósfera el carbono inorgánico a pH 3 es de 0,12 ppm's (IC=0,12 ppm)

En los primeros 60 minutos el CO_2 resultante de la oxidación queda en su mayoría en el interior de la mezcla líquida.

A partir de los 60 minutos de tratamiento y una vez alcanzada la máxima disminución de TOC, el CO_2 sobresaturado se va desprendiendo lentamente hasta alcanzar el equilibrio que le corresponde con la presión atmosférica, disminuyendo lentamente el carbono total.

4.6.9. Construcción de un prototipo en continuo

Se diseñó y se probó un prototipo para trabajar en continuo, con la intención de mejorar el rendimiento. Se adiciona peróxido de hidrógeno en continuo y existe una mayor acción de la luz por la mayor superficie de iluminación y menor profundidad que presenta el reactor diseñado.



Figura 85a. Construcción del reactor.



Figura 85b. Montaje en continuo.

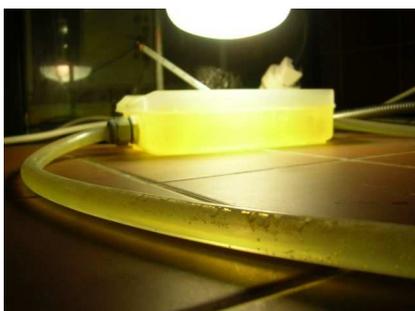


Figura 85c. Mayor superficie iluminada.



Figura 85d. Detalle de las burbujas.



Figura 85d. Sistema de adición de peróxido de hidrógeno.



Figura 85d. Detalle del sistema de adición del peróxido de hidrógeno.

El resultado de la prueba no fué el esperado, debido a que el adicionador (fig 84d) no se podía regular correctamente. Se necesitaría un difusor para poder adicionar microlitros.

Capítulo 5: Conclusiones finales del proyecto

5.1. Conclusiones experimentales

El trabajo experimental desarrollado en este proyecto, ha permitido la caracterización de la degradación de la Sulfametazina mediante los procesos de oxidación avanzada Fenton y Foto-Fenton. Este estudio facilitará poder mejorar el tratamiento de este antibiótico como contaminante en aguas.

Todos los resultados y conclusiones experimentales se refieren a una muestra problema de 1 litro de disolución acuosa de Sulfametazina de 50 ppm, mantenida a una temperatura de $19 \pm 2^\circ\text{C}$.

De los estudios preliminares se desprende que:

- El orden de preferencia de los procesos oxidativos experimentados para eliminar el contaminante SMT y disminuir el TOC, de mejor a peor, es el siguiente: Foto-Fenton, Fenton, Peróxido de hidrógeno con luz y sólo peróxido de hidrógeno. Son totalmente desaconsejables los tratamientos con Fe^{2+} sin la presencia de peróxido de hidrógeno porque produce una mayor concentración de productos intermedios que el análisis HPLC relaciona con la anilina.
- La SMT se degrada por completo dando lugar a otras sustancias orgánicas en tan sólo 2 minutos de tratamiento Fenton o Foto-Fenton. Un estudio previo aplicando fotocatalisis a una disolución de 50 ppm de SMT dió como resultado un máximo del 92 % de degradación a los 60 minutos. (Ver apartado 1.8.1).
- Los tratamientos Fenton y Foto-Fenton presentan igualdad de eficacia en la eliminación de la SMT y de la Anilina que pueda contener o que se pueda generar.
- Sin embargo, el tratamiento Foto-Fenton consigue una disminución del 56 % del TOC, superando ampliamente al tratamiento Fenton, que en las mismas condiciones sólo consigue una disminución del 10 - 20% de TOC.
- El aumento de P.Redox está relacionado con la disminución de la concentración de peróxido de hidrógeno y se puede utilizar como indicador de ausencia de oxidante.
- La acción de la luz para la regeneración del catalizador Fe^{2+} disminuye con la profundidad. En la superficie de la mezcla de reacción en contacto con la luz se observa una franja de 2 dedos de color más claro, que se relaciona con la regeneración del Fe^{2+} . A mayor profundidad, el color es más amarillento porque abunda más Fe^{3+} , especie oxidada.

Del diseño experimental específico para el estudio del proceso Foto-Fenton se deriva que:

- En los rangos experimentados, en función del objetivo del tratamiento:
 - o La combinación efectiva más económica para la degradación de SMT en 2 minutos es $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ ppm y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300$ ppm.
 - o La combinación más económica por ppm de TOC disminuido en 60 minutos es $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ ppm y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300$ ppm
 - o La combinación para obtener la mayor degradación de TOC en 60 minutos es $[\text{Fe}^{2+}] = 40$ ppm y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600$ ppm
- Respecto al hierro se observa:
 - o Si $[\text{Fe}^{2+}] < 40$ ppm el mecanismo es Fenton like, de cinética mas lenta.
 - o La $[\text{Fe}^{2+}] = 12$ ppm se considera el valor umbral
 - o El mejor ratio estudiado ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) para obtener la mayor velocidad de reacción es de (15/1).
- La reducción máxima de TOC conseguida en 60 minutos, en nuestro estudio experimental, para un TOC inicial de 30 ppm es del 56%. Se ha conseguido con los siguientes reactivos y ratios:
 - o $[\text{H}_2\text{O}_2] = 600$ ppm
 - o $[\text{Fe}^{2+}] = 40$ ppm
 - o $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{SMT}] = 0,9:1$
 - o $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{SMT}] = 13:1$
 - o $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 15:1$

De los experimentos adicionales se concluye que:

- El mecanismo de degradación de la Sulfametazina mediante Foto-Fento es complicado y desconocido. Sin embargo, hemos planteado como se podría romper la molécula. Nuestra hipótesis es que la molécula se rompe por el grupo sulfonilo, liberando anilina, 2-amina-4,6-dimetilpirimidina y dióxido de azufre. Este último compuesto en medio oxidativo acuoso se transformaría en ácido sulfúrico que se disociaría por completo en protones y sulfatos, contribuyendo así al descenso del pH. Hemos hecho una prueba que no descarta esta hipótesis.
- La disolución de Sulfametazina inicialmente o después del tratamiento no es biodegradable, utilizando la marca comercial Microcat (bacterias aeróbicas liofilizadas para el tratamineto de aguas residuales).
- La viabilidad de los procesos Fenton y Foto-Fenton en la depuración de agua contaminada con SMT depende de la biodegradabilidad de las aguas resultantes tras el tratamiento. Se requieren más estudios de biodegradabilidad y una investigación y búsqueda de bacterias adecuadas.

Adicionalmente, indicamos que es previsible que otras sustancias de la familia de las sulfamidas se comporten de manera similar a la SMT al ser sometidos a los tratamientos Fenton y Foto-Fenton. Por lo que estos resultados también pueden resultar de gran interés.

5.2. Conclusiones de la metodología de trabajo

La aplicación de las normas y de la filosofía de los sistemas de calidad, seguridad y medio ambiente durante todo el estudio, tanto en la planificación como en el desarrollo del mismo, han permitido los siguientes beneficios:

- Obtención de conclusiones fiables y contrastadas.
- Minimización del uso de reactivos.
- Ahorro en el consumo de agua de red entorno al 50 %.
- Ahorro en el consumo de agua destilada destinada a la limpieza en más de un 50 %.
- Ningún vertido.
- Ningún material de vidrio y/o equipo roto.
- Ningún accidente.
- Tratamiento adecuado de los residuos y ahorro en el coste de su gestión posterior.

Por lo tanto se concluye que la metodología empleada ha permitido un desarrollo sostenible y de calidad del estudio realizado.

A continuación se detallan cada uno de los beneficios indicados a qué trabajos se atribuyen.

- Se han obtenido conclusiones fiables y contrastadas debido a que:

- Se ha respetado la filosofía PLAN, DO, CHECK, ACT de forma rigurosa. Esto nos ha permitido mejorar constantemente el estudio y nuestro conocimiento sobre él.
- Se han elaborado formatos de hojas de registro de los experimentos que tabulan las condiciones iniciales, los reactivos, los cálculos, los procedimientos a seguir, las muestras a tomar y las variables a medir nos ha permitido evitar equivocaciones y pérdidas de tiempo en la elaboración de tablas en la libreta de laboratorio.
- Todos los datos primarios, experimentales y analíticos, han sido registrados en formatos preestablecidos.
- Se ha realizado una planificación minuciosa antes de cada experimento, que nos ha permitido no tener que tomar decisiones repentinas y no adecuadas durante el mismo.
- Para partir de concentraciones iguales de contaminante (SMT) se preparó, sabiendo que era estable, una sola disolución de 15 litros para llevar a cabo todos los experimentos del PFC-2.
- Para mantener la temperatura interior constante, ha sido requisito obligatorio utilizar un sistema de refrigeración abierto con agua de red y un reactor de 1,5 litros de capacidad.

Reactivos:

- Se ha minimizado el consumo de reactivos por no haber tenido la necesidad de repetir experimentos debido a:
 - Un desarrollo correcto de los métodos analíticos, que nos ha permitido no dudar de ellos.
 - Una correcta codificación de todas las muestras tomadas y de los experimentos, que nos ha permitido una total trazabilidad.
 - Un diseño previo de la toma de muestras de manera que estuviesen correctamente diluidas dentro de los límites de cuantificación de las rectas de calibración.
- También se ha minimizado el consumo de reactivos por haber guardado de forma separada los crudos de todos los experimentos. Esto ha permitido realizar experimentos adicionales de interés a partir de estos crudos sin la necesidad de consumir reactivos.

Agua de red:

- Se ha minimizado el consumo de agua de red porque se ajustó el mínimo caudal necesario (167 mL / min) y además todo el agua de refrigeración ha sido recuperada en cada experimento (10 L/experimento) para ser utilizada en el posterior primer lavado del material de laboratorio empleado.



Figura 86a. Recipientes de recolección de agua.



Figura 86b. Proceso de recogida del agua.



Figura 86c. Recipiente de agua recogida, preparado para limpieza.



Figura 86d. Aprovechamiento del agua para limpieza de material.

De esta forma se ha obtenido un ahorro del 50 % del agua de red.

Agua destilada:

- **Se ha minimizado el consumo de agua destilada en el lavado del material** de laboratorio porque se han preparado las disoluciones de SMT y de metavanadato amónico en volúmenes grandes, 15 litros y 1 litro respectivamente.
 - o La limpieza con agua desionizada se limita a mojar la superficie interna del material de laboratorio empleado. El volumen crece al cubo y la superficie al cuadrado. Por lo tanto un aumento del volumen implica una menor superficie de lavado.
 - o El volumen de agua destilada ahorrada ha sido del 50 %.

- **No se han producido vertidos, roturas ni accidentes al planificar de forma muy cuidadosa todo lo relacionado con el montaje experimental y la seguridad.**
 - o Se ha mejorado la distribución y ubicación de los instrumentos de medida, del agitador, vaso y luz.
 - o Se ha evitado el deterioro de los electrodos de pH y potencial redox por el calor de la luz mediante crisoles de porcelana invertidos que los protegen.
 - o Se han alejado los enchufes para evitar cortocircuitos por derrame de agua.
 - o Se han evitado deslumbramientos mediante la colocación de un papel en las paredes de la vitrina.
 - o Se ha ganado comodidad mediante el uso de un elevador para sujetar la luz y graduar su altura.
 - o Se ha evitado el trabajo con disolventes en el entorno de la campana del montaje experimental por el riesgo de inflamación debido al foco de calor de la lámpara de 300 W y a la presencia de un aire con mayor porcentaje de oxígeno, que se desprende durante el tratamiento.

- **Todos los residuos generados se han guardado por separado para proceder a su tratamiento específico antes de ser depositados en los contenedores de residuos. Se ha evitado así contaminación medioambiental y se ha disminuido el coste del tratamiento de los residuos.**



Figura 87a. Tratamiento de los residuos de vanadato con NaOH.



Figura 87b. Detalle de inicio de la precipitación a pH básico.



Figura 87c. Separación de los residuos .



Figura 87d. Vanadio recogido en papel de filtro.

5.3. Propuestas de mejora y alternativas

5.3.1. Propuestas de mejora

- Trabajar a una temperatura superior, por ejemplo a 30-40 °C para ver si se consigue aumentar el rendimiento de disminución del TOC.
- Trabajar a temperatura elevadas con presión para evitar la descomposición del reactivo peróxido de hidrógeno. (Sistema cerrado).
- Adicionar más peróxido de hidrógeno pero no cuando se ha agotado el anteriormente adicionado sino antes de que se agote para buscar un efecto sinérgico o bien un mantenimiento de la concentración inicial de 600 ppm's durante un mayor periodo de tiempo.
- Adicionar el peróxido de hidrógeno no en la superficie sino en profundidad para que así el reactivo se difunda poco a poco por toda la masa del agua a purificar.
- Disminuir la agitación del tanque para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno.
- Cambiar el diseño del reactor de manera que la superficie de contacto con la luz sea mayor y que la profundidad del agua contenido en él sea menor para que la poca penetración de los UV lleguen casi al fondo del reactor.
- Probar con FeCl_3 y no con Fe^{2+} .
- Se aconseja que el laboratorio adquiera varios recipientes de capacidad superior a 10 litros con válvulas de fondo que faciliten la recuperación de agua para lavado del material.

5.3.2. Alternativas

- Probar la oxidación química sólo con peróxido de hidrógeno pero adicionando inicialmente ácido sulfúrico para potenciar la oxidación. El hierro cataliza pero a su vez descompone el peróxido de hidrógeno, quizás ajustando el pH a valores de 3 el peróxido actúa por si solo y se descompone menos. El motivo de añadir ácido sulfúrico inicialmente es el de potenciar el poder de oxidación del peróxido de hidrógeno.

En solución ácida: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (E° reducción = 1,77 V)

Sin embargo en solución básica el potencial de reducción respecto el electrodo estándar es sólo de 0,87 V

- Utilizar la Lejía.
- Utilizar perborato de sodio, sólido que se depositaría en el fondo y daría lugar a peróxido de hidrógeno, el cual se difundiría por todo el agua a tratar desde el fondo del reactor.
- Utilizar el fenton catalizado con sulfúrico.
- Buscar un tipo de bacterias que puedan degradar directamente la SMT.

Capítulo 6: Evaluación económica

6.1. Introducción

En este apartado desglosaremos el coste total de nuestro proyecto. Se incluyen desde el coste de los reactivos gastados, pasando por la amortización de los equipos utilizados, hasta los costes de personal en función de las horas dedicadas al proyecto.

Cabe remarcar que solo haremos el análisis de los costes, ya que el proyecto no va a dar ningún beneficio económico, y por lo tanto el cálculo del resultado final no resulta posible. De todas formas, se ha de decir que en el caso que así fuese, el cálculo sería el siguiente:

$$\text{Resultado} = \text{Ingresos} - \text{gastos} \quad (21)$$

Haremos referencia a 5 tipos diferentes de costes:

Coste de los Reactivos y Materiales

Coste de Servicios

Costes Externos

Amortizaciones

Coste de Personal

Coste total

6.2. Coste de los reactivos y materiales

En este apartado se incluye el coste de los reactivos empleados para la realización de todo el proyecto y los materiales fungibles que se han empleado. En el apartado 6.5. Amortizaciones se incluyen los equipos y el material considerado amortizable.

En la tabla siguiente se pueden ver detallados los costes de reactivos, teniendo en cuenta el uso exclusivo de los mismos para la realización de este único proyecto.

Tabla 47. Desglose de precios de los patrones y reactivos utilizados.

NOMBRE	TAMAÑO	PRECIO/ENVASE
Sulfametazina	25 gramos	27 €
Peróxido de hidrógeno 30 %	1 litro	17 €
Tampón pH 4.01	250 mL	6,5 €
Tampón pH 7.00	250 mL	6,5 €
Sulfato de hierro heptahidratado	50 gramos	12 €
Amonio metavanadato	250 gramos	47 €
Hidróxido de sodio	250 gramos	22 €
Ácido sulfúrico	1 litro	15 €
Acetona	1 litro	11 €
TOTAL		164 €

En la tabla siguiente se pueden ver detallados los costes del material de vidrio utilizado solo para la realización de nuestro proyecto durante el tiempo que ha durado el mismo.

Tabla 48. Desglose de precios del material utilizado.

MATERIAL	CANTIDAD	PRECIO/ UNIDAD	PRECIO TOTAL
Termómetro de 0 a 100°C	1	5 €	5 €
Pipetas aforadas	8	2 €	16 €
Vaso precipitados 1L	1	13 €	13 €
Vaso precipitados 250mL	2	6 €	12 €
Vaso precipitados 500mL	1	10 €	10 €
Matraces aforados	15	En función volumen	25 €
Jeringas de plástico	6	Varía por volumen	10 €
Viales cromatografía	100	8 €/100	8 €
Crisoles	2	20 €	40 €
Soporte pie	1	8 €	8 €
Elevador	1	35 €	35 €
Puntas micropipetas	500	4€/1000	4 €
Probeta 1L	1	9 €	9 €
Cronómetro avisador	1	10 €	10 €
TOTAL			205 €

El coste de material fungible, reactivos y patrones empleados se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 49. Coste total de patrones, reactivos y material.

Coste de patrones y reactivos	164 €
Coste de material	205 €
Coste total	369 €

6.3. Coste de los servicios

Coste de energía

Para determinar el coste de energía tenemos en cuenta que hay una parte fija y una variable que calculamos con la siguiente fórmula:

$$Coste = \left(\frac{Coste\ fijado + Coste\ variable}{Consumo} \right)_{Periodo} \quad (22)$$

Resumen de los kW gastados:

Tabla 50. Amortización de la cuota fija de la energía eléctrica.

Quota fija bimensual (€)	Meses	Horas/mes	Horas de consumo	Coste total
14	8	720	160	12,44 €

En la siguiente tabla se especifican las características de los diferentes equipos utilizados en función de su potencia consumida y el número de horas emplados:

Tabla 51. Coste variable de energía eléctrica correspondiente al proyecto.

Equipos	Características	Potencia (kW)	Horas	Coste (€/kW-hora)	Coste total
Foco luz	Foco luz continua de 300W	0,3000	30	0,0965	0,869 €
Agitador	Hasta 1000 rpm	0,0006	30	0,0965	0,002 €
pH-metro	GLP-22 nº serie: 952001	0,0066	30	0,0965	0,019 €
Potencial redox	Micro-pH 2001 Crison. Serie 100087	0,0440	30	0,0965	0,127 €
Espectrofotómetro UV	Hitachi, Nº serie: 4932	0,2500	90	0,0965	2,171 €
Analizador de TOC	Shimadzu, Nº serie: 638-91062-03	1,2000	90	0,0965	10,422 €
Placa calefactora	Selecta, nº serie: 222179	0,6600	5	0,0965	0,318 €
Ultrasonidos	Selecta, nº serie: 0452570	0,7200	3	0,0965	0,208 €
Balanzas	Metler AE100	0,0100	3	0,0965	0,003 €
SUMA TOTAL DEL COSTE				14,140 €	

Una vez calculados el coste de cuota fija y el coste de cuota variable de los gastos de energía, se suman ambos valores para obtener el coste total. A continuación se muestra la tabla resumen de los costes totales de energía.

Tabla 52. Coste total de energía eléctrica del proyecto.

Cuota fija electricidad	12,44 €
Cuota variable electricidad	14,14 €
Coste total	26,58 €

Coste de agua

El consumo de agua se ha dividido en dos tipos: agua destilada y agua de la red. La primera, ha sido usada para preparar las disoluciones de trabajo y para el último lavado del material de vidrio, mientras que el agua de red ha sido empleada como refrigeración y aprovechada para los primeros lavados de material a emplear.

Tabla 53. Coste del agua consumida en el proyecto.

Tipo de agua	Litros consumidos	Coste (€/litro)	Coste total
Agua destilada	30 litros + 10 litros	1	40 €
Agua de la red	300 litros	0,001	0,3 €

El coste total del agua consumida en el proyecto es de 40,3 € debido al consumo de 300 litros de agua de la red y 40 de agua destilada ya que se ha reducido tanto el consumo de agua destilada como el del agua de la red porque se ha reciclado esta última.

El coste del total de los servicios, que incluyen agua y electricidad es de 83,21 euros. No hemos tenido en cuenta el consumo de gas porque no nos ha sido necesario.

Tabla 54. Coste total de los servicios.

Coste de electricidad	26,58 €
Coste de agua	40,30 €
Coste total	66,88 €

6.4. Costes externos

El análisis por cromatografía de líquidos de alta presión de las muestras recogidas a los diferentes tiempos ha sido realizado externamente con un coste de aproximadamente de 1 € por muestra analizada, por lo que el coste final ha sido de aproximadamente de 150 €.

6.5. Amortizaciones

Gastos por amortizaciones

Para el cálculo de las amortizaciones se ha considerado el coste total de todos los equipos de adquisición. Sobre el coste total se ha realizado la amortización. A continuación se detallan los equipos incluidos en los gastos por amortizaciones.

Tabla 55. Desglose de precios de adquisición de los equipos.

EQUIPO	PRECIO
Vaso encamisado	400 €
Micropipetas (2)	100 €
Analizador TOC	23400 €
Espectrofotómetro	6000 €
Cubeta cuarzo	100 €
Foco luz 300W	150 €
Placa calefactora	100 €
Agitador magnético	120 €
Ultrasonidos	385 €
pH-metro	1200 €
Electrodo pH	100 €
Potencial redox	1200 €
Electrodo platino	130 €
Balanza precisión	1000 €
Granetario	700 €
Nevera-congelador	1200 €
TOTAL	36285 €

El coste de adquisición de los diferentes equipos suma 36285 €.

El valor residual se considera cero porque los aparatos empleados en la Universidad se agotan hasta que finaliza su vida útil y por lo tanto, no se pueden ya vender y recuperar su valor residual.

Consideramos una vida útil media para los diversos aparatos de 15 años, aunque variará en función del equipo.

Para el cálculo de la amortización tenemos que considerar el siguiente cálculo:

$$\text{Amortización} = \frac{\text{Coste} - V.\text{residual}}{V.\text{útil}} \quad (23)$$

Obtenemos un coste por amortización de **2419 €**.

Cabe destacar que, aproximadamente el 65 % de los costes de la amortización provienen del analizador de TOC.

6.6. Coste de personal

Gastos del personal

Para el cálculo de los costes de personal se tienen en cuenta los costes del director del proyecto y el coste de la subvención PROFEDI otorgada a proyectos de investigación.

Los costes de personal asignado al proyecto han sido calculados a partir de la fórmula siguiente:

$$\text{Gastos} = RH(\text{hora} \cdot \text{persona}) \cdot \frac{SBA + SS \cdot \left(\frac{\text{€}}{\text{año} \cdot \text{persona}} \right)}{\text{horas} / \text{año}} \quad (24)$$

La parte de la cuota de la seguridad social asignada a la empresa (SS) es de un 32 % sobre el salario bruto anual (SBA).

Se consideran un total de horas anuales de 1600.

En la tabla siguiente se puede ver desglosado el coste de personal, en el caso de que el trabajo hubiese sido realizado por una empresa. Diferenciamos entre 3 categorías profesionales, cada una de las cuales pertenece a un grupo de cotización diferente, por lo que los SBA son diferentes:

Tabla 56. Cálculo del SBA+SS.

CARGO	SBA (bruto anual)	SS = 32% SBA	SBA + SS
Directora del Proyecto	38000 €	12160 €	50160 €
Ingeniero Técnico	28000 €	8960 €	36960 €
Personal de laboratorio	18000 €	5760 €	23760 €

Por lo tanto, a una empresa le habría costado este proyecto un Total de 17094 euros teniendo en cuenta a las personas que lo han realizado en función de las horas de dedicación.

Tabla 57. Coste total del personal en el caso de una empresa.

Categoría	Horas/año	RH	SBA+ SS	Coste total (€)
Directora Proyecto	1600	40	50160	1254 €
Ingeniero técnico	1600	300	36960	6930 €
Personal de laboratorio	1600	600	23760	8910 €

El caso concreto del desarrollo de este proyecto difiere de dicha cantidad en cuanto a costes de personal, puesto que ha sido realizada, en gran parte, por estudiantes los cuales no reciben un salario por el trabajo aunque si una subvención para proyectos de investigación, por lo que el coste real sería la suma de:

Coste Total Personal = Coste Directora del proyecto + subvención PROFEDI (25)

Tabla 58. Coste total del personal en el caso del proyecto.

Coste Directora	1254 €
Subvención PROFEDI	500 €
Coste total Personal	1754 €

6.7. Coste total

Para el cálculo del coste total del proyecto se realiza la suma de todos los costes anteriormente desarrollados. En la siguiente tabla se encuentra el resumen del coste total del proyecto.

Tabla 59. Coste total del proyecto

Coste de los Reactivos y Materiales	369 €
Coste de Servicios	67 €
Costes Externos	150 €
Amortizaciones	2419 €
Coste de Personal	1754 €
Coste total	4759 €

Capítulo 7: Bibliografía

- V. Sarria, "Los procesos de oxidación Avanzada". Diciembre 2005.
- S. Kaniou, K Pitarakis, I. Barlagianni, I. Poullos, "Photocatalytic oxidation of sulfamethazine". *Chemosphere* 60 (2005) 372-380.
- R.F. Pupo Nogueira, M.C. Oliveira, W.C. Patolini, "Simple and fase spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate". *Talanta* 66 (2005) 86-91.
- G, Peñuela, "Estudio de degradación de la Atrazina con Foto-Fenton y Foto catálisis". Universidad de Antioquia.(2004).
- S. Malato, "Depuración de aguas residuales con plaguicidas mediante foto catálisis solar". Plataforma Solar de Almería. (2004).
- S. Malato, "Procedimientos para la evaluación de la degradación de contaminantes en agua mediante TAOs", SolarSafeWater.
- E.C. Martínez y G.D. López, "Tratamiento químico de contaminantes orgánicos-El proceso Fenton". INGAR-Instituto de Desarrollo y Diseño (Conicet) y Universidad Tecnológica Nacional (Fac. Reg. Santa Fe). Argentina.
- X. Doménech, W.F. Jardim y M.L. Litter, "Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de Contaminantes", parte del proyecto CNEA-CAC-UAQ 95-Q-03-05.
- M. Rodríguez. "Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química Ambiental", dirigida por S. Espulgas Vidal (2002).
- E. Eliseo Baroni, "Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Veterinaria", dirigida por M. de San Andrés Larrea y J.C. Boggie. ISBN:84-669-2672-0. (2004).
- M.R. Polanía, C. Milena Gallego, "Degradación Fotocatalítica de un derivado del 4,4'-bis(1,3,5-triazinilamino)-estilbena-2,2'-disulfonato en solución acuosa por el proceso foto-fenton" *Scientia et Técnica* Año X, Nº 24, Mayo 2004. UTP. ISSN 0122-1701.
- P. Piccinini, C. Minero, M. Vicente, E. Pelizzetti, "Photocatalytic mineralization of nitrogen-containing benzene derivatives". *Catalysis Today* 39 (1997) 187-185.
- Documentación de la Jornada Técnica de aguas: "Gestió de l'aigua a la indústria. Problemàtica i actuacions aigües residual", llevada a cabo por la empresa STENCO en la EUETIB em Marzo de 2007.
- M. Monrroy, J. Freer, J. Baeza, J. Rodríguez, "Degradación de Tribromofenol mediante sistema Hamilton". *Electronic Journal of biotechnology* ISSN:0717-3458. Vol. 9 Nº 3, Special Issue, 2006.
- F. J. Rodríguez y Muñoz, "Efluentes industriales y problemática de los fenoles y clorofenoles".
- V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccinini, N. Serpone, H. Hidaka, "The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO₂". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 109 (1997) 171-176.
- M. Meichtry, A. Lamponi y M. Litter. "Ensayos de tratabilidad de cloruro de benzalconio por Tecnologías Avanzadas de Oxidación". (UAQ. CNEA).
- F. Pascual Vall, "Oxidación mediante H₂O₂" ASECORP ON-LINE (Colaboración Técnica nº 3 enero 2001).
- INDEX MERCK.
- D. Barceló, M.J. Lopez de Alda, M. Petrovic, S. Lacorte, B. Piña, M.D. Hernando. "Los contaminantes emergentes en los sistemas de saneamiento y sus efectos ambientales ". Departament de Química Ambiental, IIQAB-CSIC, Barcelona.
- *Revista de Toxicología* 1697-0748. Editor: Departamento de Bromatología, Tecnología de Alimentos y Toxicología. Edificio CIFA. Universidad de Navarra.
- Curso de técnicas analíticas industriales. Bases de garantía de calidad. Realizado por el IEST. Abril 2005.
- Manual de instrucciones del analizador de carbono orgánico de la marca Shimadzu, modelo TOC-VCSH/CSN.
- Curso de cromatografía aplicada (HPLC). Realizado por el IEST. Febrero 2005

- Skoog, A. Douglas, M. West, Donald, Holler, James. Química analítica. McGraw Hill. México 1995.
- Manual de instrucciones del Espectrofotómetro UV-VIS de la marca Hitachi, modelo U-2001.
- Manual de instrucciones del pH-metro de la marca Crison GLP 21-22.
- Manual de instrucciones del conductímetro de la marca Crison GLP-32.
- Seguridad y condiciones de trabajo en el laboratorio, J. Guardino- C.Heras, 1992.
- Química Curso Universitario. MAHAN. Editorial. ADDISON-WESLEY.
- Química analítica cualitativos por Burriel L, Lucena, Arribas y Hernández. Editorial PARANINFO, S.A.
- Validación de métodos analíticos (Publicación de A.E.F.I. "Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria").
- Estadística para Química Analítica. MILLER.
- Química Orgánica Solomons. Editorial Limusa Wiley. 2ª Edición. 2004.
- W. Jardim. Conference: "Future trends for Advanced Oxidation Processes (AOP) and the environment concern". 2008.
- Handbook of Chemistry and Physics. D.R. Lide. Editor-in-Chief. 73rd Edition 1992-1993.

www.goggle.com

<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>

www.sciencedirect.com

www.scirus.com

<http://biblioteques.upc.es/cataleg/>

<http://www.panreac.es>

<http://mtas.es/insht/ipcsnspn/spanish.htm>

<http://www.upc.es/web/prevencio>

www.lenntech.com/espanol/f

www.fundacionypf.org.ar/premios/Fenton-paper.pdf

www.asecorp-online.com

www.elsevier.com/locate/chemosphere

<http://mediambient.gencat.net/aca/documents/ca/jornadatecnica002/ponencies/barcelo1.pdf>

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbbok.cgi?ID=57-68-1&Units=SI>

<http://chem.sis.nlm.nih.gov>

<http://mediambient.gencat.net/aca/documents/ca/jornadatecnica002/ponencies/barcelo1.pdf>

http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/11_Capitulo_11.pdf

<http://www.montes.upm.es/Dptos/DptoIngForestal/OperacionesBasicas/Docencia/PDF/Temas/TEMA15.pdf>

<http://photometry.merck.de>

<http://www.quiminet.com.mx>

<http://www.frm.utn.edu.ar/>

<http://www.fq.unam.mx/>

<http://www.crison.es/>

www.chemkeys.com

<http://www.computerhuesca.es>

