

# **ANEXOS**

# ANEXO I. PROCESOS FENTON MODIFICADOS

## I.1. Proceso Foto-Fenton

Tras el descubrimiento del proceso Fenton, las sucesivas investigaciones pronto revelaron que las reacciones que intervenían en este proceso eran notablemente aceleradas por la luz. En las reacciones Fenton foto-asistidas (reacciones Foto-Fenton) la irradiación de las disoluciones Fenton con luz ultravioleta (UV) o UV/visible normalmente da lugar a mayores velocidades de reacción y a rendimientos de mineralización más elevados que en el Fenton clásico [Ruppert et al., 1993]. Estas mejoras son debidas casi en su totalidad a la fotoquímica del  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Fotólisis de las especies del $\text{Fe}^{3+}$

Los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  experimentan excitación por transferencia de carga entre el ligando y el metal (LMCT), disociándose para dar  $\text{Fe}^{2+}$  y un ligando oxidado,  $\text{L}_{\text{ox}}$  (Ec. 29). La fotoquímica del  $\text{Fe}^{3+}$  supone una ventaja para este proceso porque el hierro reducido puede reaccionar con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  para producir  $^{\bullet}\text{OH}$  y porque la oxidación del ligando puede dar lugar a una degradación mayor del contaminante. La fotólisis del  $\text{Fe}^{2+}$  no es importante a las longitudes de onda empleadas en el proceso Foto-Fenton [Pignatello, 1992].



Los hidroxi-complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en disolución acuosa ligeramente acidificada, como el  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  y el  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  absorben luz apreciablemente en las regiones UV y visible. Estos complejos experimentan foto-reducción para dar  $^{\bullet}\text{OH}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  (Ec. 30).



Además, el  $\text{Fe}^{3+}$  puede acomplejarse con ciertos compuestos o sus subproductos. Estos complejos normalmente tienen mayores coeficientes de absorción molar en las regiones UV y visible que los complejos acuosos. Por eso los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  podrían ser de mayor importancia para el proceso Fenton que las especies simples acuosas del  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Fotólisis del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrogeno también experimenta fotólisis con la luz ultravioleta (Ec. 31):



Aunque esta reacción (Ec. 30) tiene una eficacia cuántica relativamente elevada, su contribución en aplicaciones Foto-Fenton está limitada por la débil absorción de la luz por el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el fuerte “efecto filtro interno” que producen el hierro y los compuestos orgánicos al

absorber parte de la luz. Sin embargo, la fotólisis del peróxido puede contribuir a la formación de radicales hidroxilo a bajas concentraciones de hierro y absorbentes orgánicos o a concentraciones muy elevadas de peróxido.

#### **Contribución de las diferentes reacciones fotoquímicas a la mejora de las reacciones Fenton**

Hay muchas reacciones químicas posibles en los sistemas Fenton irradiados. La contribución de una reacción dada a la degradación de los compuestos orgánicos depende del espectro de emisión de la fuente, la concentración y la absorbancia de las especies foto-reactivas, la eficiencia cuántica de la reacción y la presencia y concentración de otras especies que absorban luz en el sistema, es decir, el efecto filtro (éste limita el volumen del reactor). Además, la concentración y la absorbancia de las especies fotoactivas y no fotoactivas cambian durante el transcurso de la reacción [Pignatello et al., 2006].

Mientras que en teoría la velocidad de reacción debería aumentar con la potencia radiante, en la práctica puede haber un límite superior, que se alcanza cuando la foto-reducción del hierro sobrepasa su re-oxidación, es decir, cuando el hierro en forma de  $\text{Fe}^{3+}$  es una pequeña parte del hierro total.

### **I.2. Proceso Fenton utilizando complejos de hierro como catalizadores**

El hierro quelado ha sido utilizado en algunas ocasiones para llevar a cabo la degradación de compuestos en procesos Fenton. La quelación amplía el rango de pH en el que el hierro es soluble, ya que el ligando quelante compite favorablemente con el ion hidróxido para coordinarse, esto permite que los complejos quelados sean solubles. Además, la quelación puede acelerar la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo catalizada por  $\text{Fe}^{2+}$  (Ec. 4). Por otra parte, la quelación puede retardar las reacciones entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y el peróxido (Ec. 1, 2 y 3), y el agente quelante (libre o acomplejado) puede capturar radicales hidroxilo [Sun et al., 1992].

### **I.3. Proceso Fenton heterogéneo**

Con el fin de evitar el problema de generación de fangos de óxido de hierro y su correspondiente gestión, inherente al tratamiento Fenton en aguas residuales, así como para ampliar el campo de aplicación de este proceso a suelos u otros materiales, se ha promovido la investigación de reacciones Fenton heterogéneas y la preparación de catalizadores de hierro soportado.

El Fenton heterogéneo consiste en utilizar un catalizador en estado sólido, ya sea un compuesto o material sólido rico en hierro (lana de acero, minerales de hierro) o un catalizador que contenga hierro soportado (membranas de Nafion, arcillas de hierro modificadas). Aunque, por lo general, la oxidación tiene lugar más despacio, las reacciones heterogéneas son a veces más eficientes, ya que consumen menos peróxido por mol de contaminante degradado. Además, los catalizadores de hierro soportado pueden ampliar el rango efectivo de pH del proceso [Pignatello et al., 2006].

#### I.4. Electro-Fenton

Los métodos electro-Fenton incluyen reacciones electroquímicas que se usan para generar “in situ” uno o ambos de los reactivos empleados en el proceso Fenton. El reactivo o reactivos generados dependen del potencial de la celda, las condiciones de la disolución y la naturaleza de los electrodos. Los iones ferrosos pueden ser producidos por disolución oxidativa de ánodos de sacrificio de hierro, o mediante reducción de iones férricos en un cátodo inerte, como el platino. Los electrodos deben tener un área superficial específica lo suficientemente grande para alcanzar las concentraciones óptimas de hierro disuelto. El peróxido de hidrógeno puede producirse por reducción de oxígeno ( $O_2$ ) en el cátodo [Chou et al., 1999]. La generación “in situ” de los reactivos supone, en algunas aplicaciones, una ventaja con respecto a la tecnología convencional de bombear los reactivos desde una reserva externa.

## ANEXO II. INFLUENCIA DE LOS FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO FENTON

En general, el tiempo y las cantidades de reactivos necesarias estarán en función de la concentración inicial de compuestos oxidables y de la concentración final de estos que se desea obtener. En los ensayos a nivel de laboratorio todos los reactivos se añaden a la vez, mientras que a gran escala esto no es viable, ya que la reacción es altamente exotérmica, y el peróxido debe ser añadido lentamente para prevenir el calentamiento excesivo.

### II.1. Influencia del pH

Para muchos compuestos, la literatura indica que el pH ideal para llevar a cabo la reacción Fenton está entre 3 y 4 [Bigda, 1995]. A pH entre 3 y 4, el peróxido de hidrógeno es más estable y al sobrepasar un pH de 5, su velocidad de descomposición aumenta rápidamente y se produce desactivación del catalizador por la formación de hidroxo complejos de hierro, lo que hace disminuir la eficacia del proceso.

Otros autores afirman que el pH óptimo para la degradación de materia orgánica en el proceso Fenton se encuentra entre 3,5 y 6 [Kang et al., 2000] o entre 2,5 y 6 [Jiang et al., 2010]. Esto se debe a que, por una parte, la degradación de materia orgánica por oxidación es más eficaz a pH menores que 4, y por otra, la eliminación por coagulación aumenta al aumentar el pH, aunque principalmente precipitan oxihidróxidos de hierro (III) produciendo un fango no deseado en las aplicaciones tecnológicas. El proceso “Fenton-like” es más sensible al pH, siendo su rango óptimo de pH entre 2,8 y 3,8.

Por otra parte, diversos estudios realizados han demostrado que a pH entre 3 y 8, la reacción entre el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en agua produce eficazmente radicales hidroxilo. Esta reacción tiene lugar incluso a los valores neutros de pH que se encuentran normalmente en las aguas contaminadas [Zepp et al., 1992].

### II.2. Efecto de la dosis de $\text{H}_2\text{O}_2$

La eliminación de materia orgánica aumenta al aumentar la dosis de peróxido de hidrógeno. Para que la oxidación sea completa ha de utilizarse un ratio peróxido de hidrógeno/materia orgánica adecuado [Bigda, 1995].

## II.3. Influencia de la dosis de catalizador de hierro

La degradación de compuestos es más eficaz al aumentar la dosis de hierro, aunque la eliminación por oxidación disminuye ligeramente. La concentración inicial de hierro y la temperatura determinan la velocidad de oxidación. Algunos autores consideran que el ratio óptimo catalizador:peróxido es 1:5 (en peso) [Bigda, 1995], mientras que otros indican que es algo mayor, 1:10 [Tang et al., 1996]. Sin embargo, normalmente mucho menos hierro es necesario, por ejemplo, los ratios utilizados en el tratamiento de aguas normalmente se encuentran entre un valor hierro:peróxido de 1:100 o 1:1000 (molar) con el fin de minimizar la captura de radicales hidroxilo por el  $\text{Fe}^{2+}$  y reducir la producción de oxihidroxidos férricos [De Laat et al., 1999].

## II.4. Influencia de la presencia de iones inorgánicos

La oxidación de los compuestos orgánicos en procesos Fenton y Foto-Fenton es inhibida en distinta medida por los iones fosfato, sulfato, organosulfonato, fluoruro, bromuro y cloruro, dependiendo de sus concentraciones. Estos aniones pueden estar presentes en el agua a tratar, o bien formarse como subproductos de los compuestos que son degradados. La inhibición causada por estas especies puede ser debida a la precipitación del hierro, el "scavenging" de los radicales hidroxilo o la coordinación con el  $\text{Fe}^{3+}$  disuelto, para formar complejos menos reactivos.

La inhibición de las reacciones Fenton por los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  es debida a la captura de  ${}^{\bullet}\text{OH}$ , tal como muestran las ecuaciones 32 y 33, puesto que estos iones son ligandos relativamente débiles del  $\text{Fe}^{3+}$ . Esto limita el tratamiento Fenton en efluentes residuales que contengan una elevada concentración de sales de haluros [Pignatello, 1992].



Por otra parte, los fluoruros y sulfatos inhiben la reacción Fenton incluso aunque apenas atrapen los radicales hidroxilo y sus complejos con el hierro sean solubles. Estos iones reducen la reactividad del  $\text{Fe}^{3+}$  mediante coordinación. El  $\text{Fe}^{3+}$  forma una mezcla de complejos de  $\text{FeSO}_4^+$  y  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^{2-}$  en la presencia de sulfato [De Laat et al., 2005]. La afinidad del ión férrico por el fluoruro es muy elevada, con elevadas constantes de formación para los complejos de mono-, di- y trifluoruro. Los complejos formados no actúan como catalizadores de la reacción Fenton.

## II.5. Influencia de la presencia de oxígeno

La presencia de dioxígeno ( $O_2$ ) en concentración casi invariable, produce una mayor mineralización de los compuestos orgánicos a  $CO_2$ . El oxígeno actúa de dos formas: sirve como un oxidante adicional y acelera la velocidad de reacción. Puesto que el oxígeno, si se emplea aire como “reactivo” es prácticamente gratis, es deseable canalizar el mecanismo de reacción de forma que se consuma  $O_2$  preferiblemente a  $H_2O_2$ . Además, el  $O_2$  normalmente acelera la velocidad de mineralización en las reacciones foto-Fenton.

La oxidación directa del  $Fe^{2+}$  por el oxígeno (Ec. 34) es extremadamente lenta a niveles de pH en los que el  $Fe^{3+}$  es soluble, y por eso, normalmente no contribuye a las reacciones Fenton a pH menor de 4. Sin embargo, a pH mayor que 4, podría ser importante [King, 1998].



# ANEXO III. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA

## III.1. pH

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa y se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones  $H^+$ . Para determinar el pH de las muestras acuosas se utiliza un pH-metro marca CRISON, modelo GLP 21, previamente calibrado con disoluciones tampón de pH 7,00 y 4,01. El método utilizado es el 4500-HB del Standard Methods [Clesceri et al., 2005].

## III.2. Turbidez

Se define como la reducción de la transparencia de un líquido originada por la presencia de materias sin disolver.

Para medir la turbidez se utiliza un turbidímetro marca *HANNA Instruments* modelo *LP 2000*, de acuerdo a la norma ISO 7027:1999. Los turbidímetros constan de una fuente de luz para iluminar la muestra y detectores fotoeléctricos que miden la intensidad de la luz dispersada a 90º respecto a la fuente. El procedimiento consiste en medir la intensidad de la radiación dispersada por la muestra a una determinada longitud de onda y compararla con la de la disolución patrón. Los resultados se expresan en unidades nefelométricas de turbidez: UNT.

## III.3. Conductividad

Es la expresión numérica de la capacidad de un agua para transportar la corriente eléctrica. Indica la concentración total de iones en el agua.

La determinación se realiza utilizando un conductímetro *CRISON* modelo *Basic 30*, provisto de una célula de dos electrodos (constante de la célula  $1\text{cm}^{-1}$ ) y de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 27888:1994. Para conocer la conductividad de una muestra se introduce la célula en ella, se agita y se espera unos minutos antes de tomar el valor. Los resultados se expresan en mS/cm o en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , según el rango de trabajo.

## III.4. Sólidos en suspensión totales (SST)

Los sólidos en suspensión totales se analizan mediante un espectrofotómetro de marca *Hach Lange*, modelo *DR 2800*. Se emplea el método 2540D de Standard Methods [Clesceri et al., 2005]. Los sólidos en suspensión totales se miden a 810nm.

### III.5. Hierro total

La determinación del hierro total se lleva a cabo mediante un fotómetro multiparámetro de sobremesa, marca Hanna Instruments, modelo HI 83099. El método empleado es una adaptación del método 3500-Fe B de Standard Methods [Clesceri et al., 2005].

La reacción entre el hierro y los reactivos origina una coloración naranja en la muestra. Para su medición se utiliza una lámpara de Tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha a 525nm.

### III.6. Carbono orgánico total (COT)

Con objeto de cuantificar la materia orgánica presente en el agua se mide el Carbono Orgánico Total (COT) de acuerdo al método 5310B del Standard Methods [Clesceri et al., 2005]. Para ello se utiliza un equipo SHIMADZU, modelo TOC-V<sub>CSH</sub> (Figura III.1).



Figura III.1. Analizador de Carbono Orgánico Total SHIMADZU, modelo TOC-V<sub>CSH</sub>

#### Fundamento del equipo

En el agua están presentes dos tipos de carbono: carbono orgánico y carbono inorgánico. El carbono orgánico (COT) corresponde a los compuestos orgánicos presentes en el agua, mientras que el carbono inorgánico (CI) se encuentra disuelto en el agua como CO<sub>2</sub>, o bien en forma de compuestos inorgánicos tales como los carbonatos y bicarbonatos. Conjuntamente, ambos tipos de carbonos constituyen el carbono total, CT, y por lo tanto cumplen la relación: COT = CT – CI. El equipo utilizado se basa en esta relación para medir el COT.

### **Material y reactivos**

- Equipo SHIMADZU, modelo TOC-V<sub>CSH</sub>.
- Viales de 50 ml
- Unidad de filtración de plástico de 250 ml.
- Filtros de 0,45µm de diámetro de poro.
- Ácido fosfórico.
- Ácido clorhídrico.
- Agua milli-Q.

### **Procedimiento y cálculo**

Se filtra el agua a analizar por un filtro de 0,45µm para no obstruir la aguja de inyección de la muestra en el equipo. Una vez filtrada la muestra se introduce en los viales y se programa el equipo con las rectas de calibrado que mejor se ajusten, según los valores esperados de COT.

Las rectas de calibrado utilizadas para el análisis de las muestras son:

- Muestras de cloroformo y terbutanol: Carbono Total → 200-800 mg CT/l.
- Agua residual depurada: Carbono Inorgánico → 0-50 mg Cl/l.

Carbono Total → 0-50 mg CT/l,

### **III.7. Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

La DQO es la cantidad de oxígeno consumido por las especies reductoras presentes en el agua. Este parámetro se determina mediante una adaptación del Método 410.4 EPA, en un fotómetro multiparámetro marca *Hanna Instruments*, modelo *HI 83099*.

Este método se basa en que los compuestos orgánicos oxidables reducen el ión dicromato (naranja) a ión cromo (III) (verde). Se determina la cantidad de cromo formada, utilizando para ello una lámpara de tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha a 420nm.

### **III.8. Peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

La concentración de peróxidos se determina semicuantitativamente por comparación colorimétrica mediante un test indicador de peróxidos marca Merckoquant®. La peroxidasa transfiere el oxígeno del peróxido a un indicador redox orgánico, formándose un producto de oxidación azul (0-100mg/l) o amarillo (100-1000mg/l). La zona de reacción de la tira de ensayo se compara visualmente con una escala colorimétrica.

### **III.9. THMs**

La concentración de trihalometanos (THMs) se determina mediante un espectrofotómetro *Hach LANGE DR 2800*, de acuerdo al método THM Plus™ que figura en el Manual del equipo.

En el método THM Plus™, los THMs presentes en la muestra (cloroformo, bromoformo, diclorobromometano y dibromoclorometano) reaccionan con N, N,-dietilnicotinamida bajo condiciones alcalinas y calentamiento, para formar un dialdehído intermedio. Después, la muestra se enfriá y se acidifica a pH 2,5. El dialdehído intermedio formado reacciona con ácido 7-amino-1,3 naftaleno disulfónico y forma una base coloreada de Schiff. El color formado es directamente proporcional a la cantidad total de THMs presentes en la muestra, la cual se mide a 515 nm. Los resultados se muestran en ppb de cloroformo.

### **III.10. Detección y recuento de *Escherichia coli***

El cultivo y el recuento de *Escherichia coli* se llevan a cabo de acuerdo al método de filtración por membrana establecido en la Norma UNE-EN ISO 9308-1:2001. En primer lugar se filtra la muestra al vacío a través de membranas de celulosa estériles (Millipore®) de 0,45 µm de tamaño de poro y 47mm de diámetro. La muestra filtrada se coloca en una placa de Petri (agar MacConkey (Scharlau®)) y se incuba a 42 °C durante 24±2h. Pasado este tiempo, se realiza el recuento de las colonias rosas que se han formado y se lleva a cabo el test de tintura de Gram para confirmar algunas de ellas. El coeficiente de variación del método es del 15% aproximadamente. El recuento de colonias se expresa en UNF (Unidades Formadoras de Colonias) por 100ml de muestra. Estas concentraciones se transforman a  $\log_{10}$ , y la eliminación de la bacteria, Log  $(N_t/N_0)$ , se calcula a partir de la concentración inicial ( $N_0$ ) y de la concentración de bacterias a tiempo t ( $N_t$ ).

### **III.11. Detección y recuento de *Enterococcus sp.***

El cultivo y el recuento de *Enterococcus sp.* se llevan a cabo de acuerdo al método de filtración por membrana establecido en la Norma UNE-EN ISO 7899-2:2001. En primer lugar se filtra la muestra al vacío a través de membranas de celulosa estériles (Millipore®) de 0,45 µm de tamaño de poro y 47 mm de diámetro. La muestra filtrada se coloca en una placa de Petri (agar Slanetz&Bartley (Scharlau®)) y se incuba a 37°C durante 44±4h. Pasado este tiempo, se realiza el recuento de las colonias rojas que se han formado y se lleva a cabo el test de tintura de Gram para confirmar algunas de ellas. El coeficiente de variación del método es del 7% aproximadamente. El recuento de colonias se expresa en UNF (Unidades Formadoras de Colonias) por 100ml de muestra. Estas concentraciones se transforman a  $\log_{10}$ , y la eliminación de la bacteria, Log  $(N_t/N_0)$ , se calcula a partir de la concentración inicial ( $N_0$ ) y de la concentración de bacterias a tiempo t ( $N_t$ ).

### **III.12. Detection and enumeration of *Pseudomonas aeruginosa***

El cultivo y el recuento de *Pseudomona aeruginosa* se llevan a cabo de acuerdo con la Norma UNE-EN 12780:2003. El análisis de las muestras se realiza mediante el método de filtración por membrana. En primer lugar se filtra la muestra al vacío a través de membranas de celulosa estériles (Millipore<sup>®</sup>) de 0,45 µm de tamaño de poro y 47 mm de diámetro. La muestra filtrada se coloca en una placa de Petri (agar Cetrimide (Scharlau<sup>®</sup>)) y se incuba a 37ºC durante 44±4h. Pasado este tiempo, se realiza el recuento de las colonias amarillas que se han formado y se lleva a cabo el test de tintura de Gram para confirmar algunas de ellas. El recuento de colonias se expresa en UNF (Unidades Formadoras de Colonias) por 100ml de muestra.

## ANEXO IV. PLANTA PILOTO DE LODOS ACTIVOS

El agua utilizada para la aplicación del proceso Fenton óptimo proviene de la planta piloto de lodos activos (Figura IV.1) que se encuentra en el laboratorio del grupo de Calidad y Tratamiento de Aguas del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.



*Figura IV.1. Planta piloto de lodos activos*

El objetivo de esta planta es producir un agua cuyas características sean similares a las de un agua residual a la salida de una estación depuradora de aguas residuales. La planta consta de un reactor biológico y un decantador. El reactor se alimenta con agua residual sintética, cuya composición se muestra en la Tabla IV.1, a un caudal aproximado de 1l/h. El reactor cuenta con un sistema de aireación para proporcionar el oxígeno necesario a las bacterias encargadas de la depuración y homogeneizar los fangos. La reacción genérica que tiene lugar en el reactor se describe en la ecuación 35:



Tras abandonar el reactor, el agua pasa a un decantador donde sedimentan los fangos y parte de ellos se recirculan al reactor para mantener en éste una concentración de microorganismos adecuada, aproximadamente 3000-3500mg/l. El agua clarificada rebosa por la parte superior del decantador y se recoge en una garrafa.

**Tabla IV.1. Composición del agua de alimentación de la planta piloto de lodos activos.**  
**[Directiva 82/243/CEE, 1982]**

Compuesto	Concentración (mg/l)
Glucosa	200
Peptona de carne	160
Extracto de carne	110
Urea CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	30
NaCl	7
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	4
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	28

## ANEXO V. EXPERIMENTOS FENTON SOBRE LA DEGRADACIÓN DEL TERBUTANOL

En el presente Anexo se describen los experimentos Fenton llevados a cabo en muestras de terbutanol, preparadas a partir de agua destilada y terbutanol (Panreac, calidad para análisis), a una concentración teórica de 800 mg C/l. Los reactivos, materiales y equipos empleados son los descritos en el apartado 3.3.1 de la memoria.

En la Tabla V.1 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de selección del tiempo de tratamiento en muestras de terbutanol, realizados de acuerdo al procedimiento correspondiente, detallado en el apartado 3.3.3.1 de la memoria.

**Tabla V.1. Resultados selección del tiempo de tratamiento. Terbutanol.  $\text{FeSO}_4$  y  $[\text{H}_2\text{O}_2]=732\text{mg/l}$**

Tiempo (min)	Reducción de COT (%)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}}$ (mg/l)
10	1,93	200-400
20	0,69	200-400
30	2,00	200-400
40	2,43	200-400
50	2,26	200-400
60	3,78	200-400

Los resultados obtenidos (Tabla V.1) apenas muestran reducción del COT. Puesto que se observa que todavía queda una elevada concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sin reaccionar se repite el experimento utilizando una concentración inicial de peróxido menor (200 mg/l). Los resultados se muestran en la Tabla V.2.

**Tabla V.2. Resultados selección del tiempo de tratamiento. Terbutanol.  $\text{FeSO}_4$  y  $[\text{H}_2\text{O}_2]=200\text{mg/l}$**

Tiempo (min)	Reducción de COT (%)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}}$ (mg/l)
10	1,23	100-200
20	1,70	100
30	1,90	100
40	2,63	30-100
50	1,26	30-100
60	2,31	30-100

Aunque en la Tabla V.2 se observa disminución en la concentración de peróxido de hidrógeno conforme aumenta el tiempo de tratamiento, las reducciones de COT siguen siendo demasiado pequeñas como para poder utilizar este compuesto para determinar la generación de ROS.

Se realiza un último experimento de selección del tiempo de tratamiento empleando como catalizador cloruro férrico. Los resultados se muestran en la Tabla V.3.

**Tabla V.3. Resultados selección del tiempo de tratamiento. Terbutanol.  $FeCl_3$  y  $[H_2O_2]=732mg/l$**

Tiempo (min)	Reducción de COT (%)	$[H_2O_2]_{final}$ (mg/l)
10	1,38	>100
20	1,42	>100
30	2,07	>100
40	2,27	>100
50	2,91	>100
60	2,51	>100

En este caso, como se observa en la Tabla V.3 también se observa peróxido de hidrógeno sin reaccionar en concentraciones mayores de 100 mg/l. Al igual que en los dos casos anteriores apenas se produce eliminación de COT.

Los experimentos previos de selección del tiempo de tratamiento en muestras de terbutanol dan como resultado unas reducciones de COT muy bajas, siendo la máxima en torno al 4%. Estos rendimientos de mineralización tan reducidos se deben probablemente a que en la degradación del terbutanol mediante el proceso Fenton se forman especies refractarias a éste, posiblemente acetona y/o ácido acético, tal y como indican Cederbaum et al. (1983). Como no se alcanza la mineralización hasta  $CO_2$  y  $H_2O$ , no se observa disminución en el análisis de COT.

Debido a la imposibilidad de determinar la eficacia del proceso Fenton en las muestras de terbutanol mediante el método analítico utilizado (análisis de COT), no se llevan a cabo más experimentos con este compuesto.

.

## ANEXO VI. TEORÍA DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Los experimentos bien diseñados pueden producir mucha mayor cantidad de información que los no planificados o realizados al azar, y puesto que los recursos son limitados, es muy importante conseguir la máxima información posible de cada experimento que se lleva a cabo.

El Diseño de Experimentos es una técnica que permite estudiar de forma sistemática las variables que influyen en los resultados de un proceso o producto y extraer conclusiones objetivas al respecto. Los experimentos diseñados suelen realizarse en cuatro etapas: planificación, caracterización del proceso, optimización y verificación [MINITAB ®, 2000].

La preparación previa a la experimentación ha de ser adecuada para cada caso. Normalmente, en la etapa de planificación se identifican las variables que se van a estudiar, de acuerdo a los objetivos que se desean conseguir, y se planean los experimentos de forma que produzcan información significativa. En muchos casos, las variables que influyen potencialmente en un proceso son numerosas. La caracterización del proceso permite identificar aquellas que son clave, reduciendo así el número de factores que afectan al resultado. Una vez identificados los factores más influyentes, es necesario determinar los valores a los que se obtienen los resultados óptimos. Estos valores dependen de los objetivos fijados en la etapa de planificación. Finalmente, se pueden llevar a cabo experimentos de seguimiento o control, a las condiciones establecidas como “mejores”, para verificar la optimización del proceso.

Existen distintos tipos de diseños, el más apropiado para cada caso depende de las características del proceso. El diseño factorial de experimentos es uno de los métodos más utilizados, ya que posibilita el estudio simultáneo de los efectos que varios factores pueden tener en un proceso. De esta forma, al variar los niveles de los factores simultáneamente en vez de hacerlo de uno en uno, se reduce el número de experimentos que es necesario realizar, lo que resulta eficiente en términos de tiempo y dinero. Además, esta técnica permite determinar la existencia de interacciones entre los factores [Anderson et al., 2000].

En un diseño de experimentos factorial completo las respuestas se miden a todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores experimentales. Cuando se estudian  $k$  factores con dos niveles cada uno, se obtiene un total de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  experimentos.

Por ejemplo, para estudiar la influencia de tres factores A, B y C en un proceso, con dos niveles cada uno (A: 1 y 10, B: 1 y 5, C: 5 y 10), es necesario realizar  $2^3$  experimentos (8 experimentos). Aplicando el diseño factorial se genera la siguiente matriz de experimentos (Tabla VI.1)

**Tabla VI.1. Matriz de experimentos. Diseño factorial completo de 3 factores con 2 niveles cada uno.**

Orden estándar	Orden de realización de los experimentos	A	B	C
2	1	10	1	5
7	2	1	5	10
4	3	10	5	5
3	4	1	5	5
1	5	1	1	5
8	6	10	5	10
6	7	10	1	10
5	8	1	1	10

Como se observa en la Tabla VI.1 los experimentos han de ser realizados en orden aleatorio. La aleatoriedad satisface los requerimientos estadísticos de independencia en las observaciones, y además, sirve para compensar los efectos que puedan tener variables no controladas sobre el proceso.

En el diseño factorial con dos niveles se pueden incluir puntos centrales y réplicas. Los puntos centrales permiten estudiar la existencia de curvatura en el sistema, aunque para obtener mayor información se recomienda utilizar el diseño factorial con tres niveles. Replicar un experimento consiste en realizarlo repitiendo todos los pasos uno a uno. Las réplicas posibilitan estimar el error cometido en el proceso con mayor precisión.

Si en el ejemplo anterior se añaden puntos centrales y réplicas, el número de experimentos a realizar asciende a  $17=2^3 \times 2(\text{réplicas})+1(\text{punto central})$ . Se obtiene la matriz de experimentos mostrada en la Tabla VI.2.

Posteriormente, se realiza el análisis estadístico de los resultados, que permite estudiar las interacciones entre dos factores, AB, AC y BC, además de la interacción de los tres factores, ABC. Incluyendo los efectos causados por A, B y C, se obtiene un total de siete efectos. Éste es el mayor número de efectos que se pueden estudiar en un diseño factorial de 8 experimentos, ya que un grado de libertad se usa para estimar la media global.

**Tabla VI.2. Matriz de experimentos. Diseño factorial completo de 3 factores con 2 niveles cada uno, punto central y réplicas.**

Orden estándar	Orden de realización de los experimentos	A	B	C
2	1	10	1	5
15	2	1	5	10
4	3	10	5	5
3	4	1	5	5
1	5	1	1	5
17	6	5,5	3	7,5
12	7	10	5	5
8	8	10	5	10
7	9	1	5	10
9	10	1	1	5
6	11	10	1	10
10	12	10	1	5
13	13	1	1	10
11	14	1	5	5
16	15	10	5	10
14	16	10	1	10
5	17	1	1	10

## ANEXO VII. Elección de un modelo reducido

Una vez determinados los factores de mayor influencia sobre el proceso Fenton, sus interacciones y sus efectos, el siguiente paso consiste en plantear varios modelos reducidos y comprobar lo bien que se ajustan los valores estimados por dichos modelos a los valores experimentales, es decir la bondad del ajuste de dichos modelos. Para ello se analizan los residuos o errores generados por cada modelo mediante distintas representaciones gráficas de los residuos estandarizados. Si en las gráficas se observa alguna tendencia, es posible que el modelo requiera añadir alguna variable más que no se consideró importante en un principio. La elaboración de los modelos reducidos y el análisis de la bondad de su ajuste se llevan a cabo mediante el programa MINITAB®.

Los valores residuales estandarizados se calculan dividiendo el valor del residuo entre su desviación estándar. Un residuo estandarizado cuyo valor absoluto sea mayor de 2 puede indicar la existencia de errores experimentales.

A continuación se explica la interpretación teórica de las distintas gráficas residuales. Después se plantean varios modelos reducidos, y por último, se comparan los distintos modelos y se elige el que mejor se ajusta a los valores experimentales.

### VII.1. Interpretación de las gráficas residuales

MINITAB genera gráficas de los residuos que pueden usarse para examinar la bondad del ajuste del modelo. Se puede elegir entre las siguientes gráficas residuales:

- gráfica normal de los residuos
- histograma de residuos
- residuos vs. valores calculados por el modelo
- residuos vs. orden
- residuos vs. otras variables

En este apartado se muestran ejemplos de las distintas gráficas residuales y se explica su interpretación.

#### VII.1.i. Gráfica normal de los residuos

Los puntos de esta gráfica (Figura VII.1) deben formar una línea recta si los residuos están distribuidos normalmente.

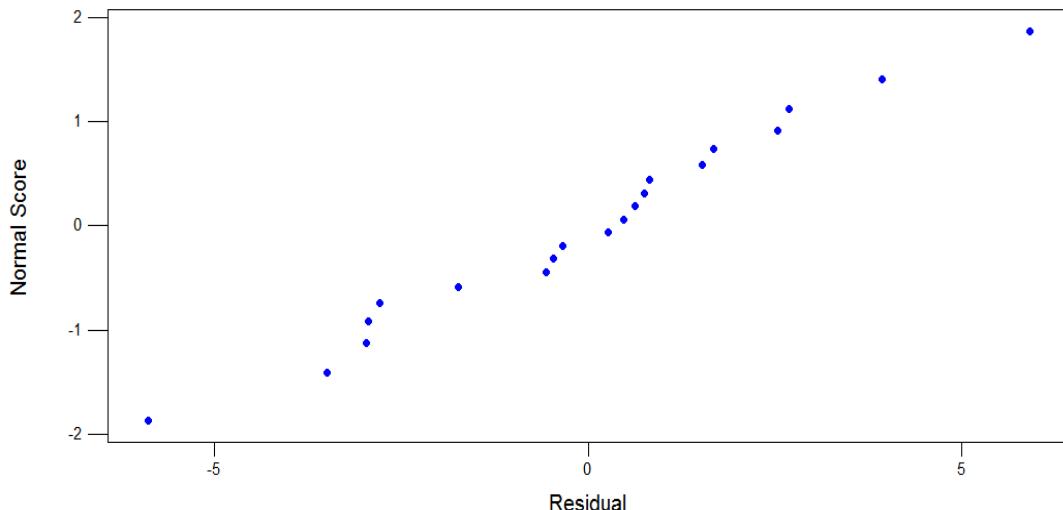


Figura VII.1. Gráfica normal de los residuos

Si los puntos de la grafica difieren de una línea recta, la suposición de normalidad podría ser inválida. En ese caso se puede realizar un test estadístico de normalidad.

#### Test de normalidad

El test de normalidad genera una gráfica de la probabilidad normal y lleva a cabo un test de la hipótesis para examinar si las observaciones siguen o no una distribución normal. Para el test de normalidad las hipótesis son:  $H_0 \rightarrow$ los datos siguen una distribución normal vs.  $H_1 \rightarrow$ los datos no siguen una distribución normal.

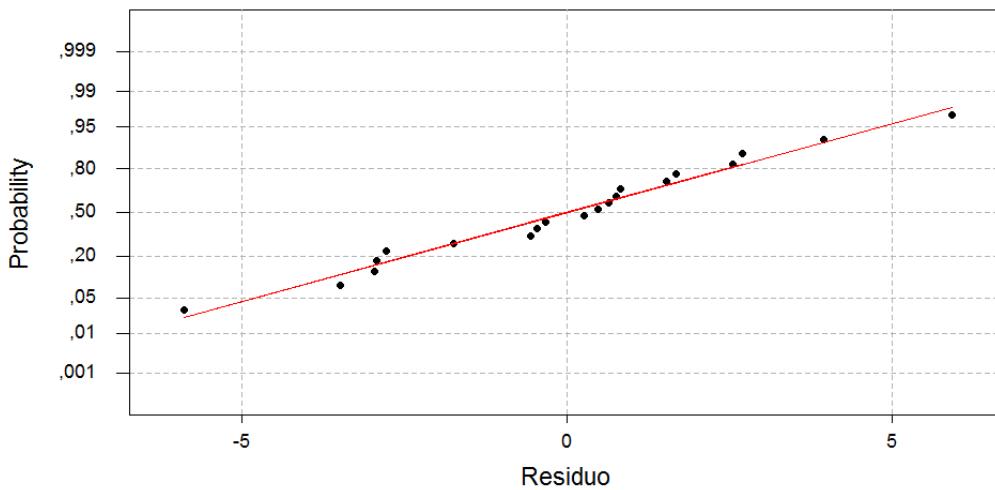


Figura VII.2. Test de normalidad de los residuos

En el ejemplo (Figura VII.2) el valor-p del test de Anderson-Darling indica que, a valores de  $\alpha$  mayores de 0.798, hay evidencia de que los datos no seguirán una distribución normal.

### VII.1.ii. Histograma de residuos

Esta gráfica debe parecerse a una distribución normal (forma de campana) con una media de cero, tal y como se muestra en el ejemplo (Figura VII.3).

Grupos importantes de puntos alejados de cero indicarían que otros factores que los incluidos en el modelo podrían estar influenciando los resultados de la variable respuesta.

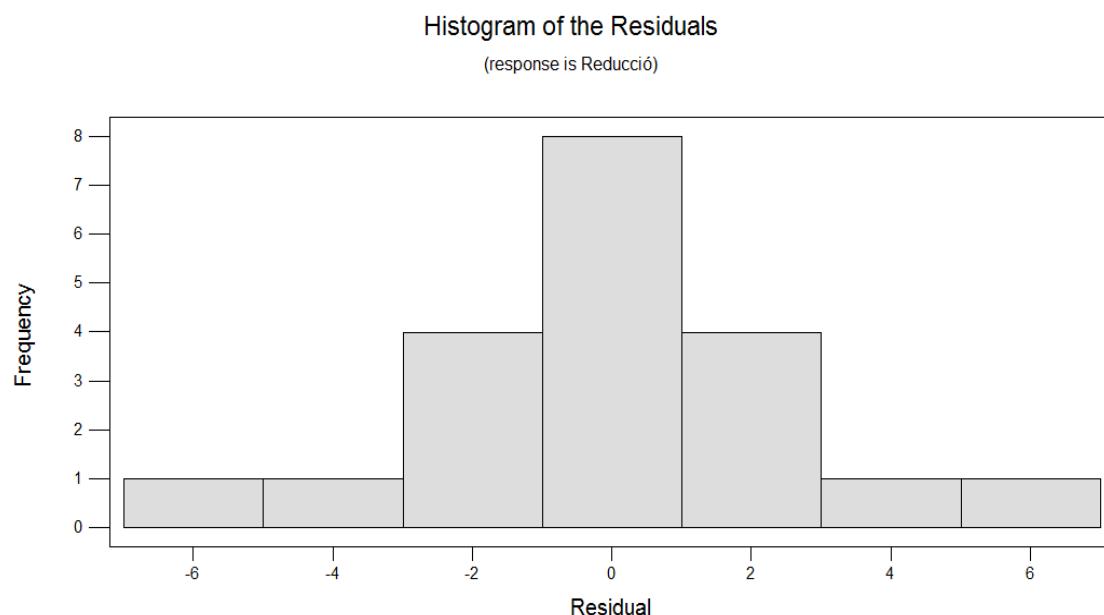


Figura VII.3. Histograma de residuos

### VII.1.iii. Residuos vs. valores calculados por el modelo

Esta gráfica (Figura VII.4) ha de mostrar un patrón aleatorio de los residuos a ambos lados del 0. No debe haber ningún patrón reconocible en este gráfico.

Las siguientes tendencias podrían indicar que el error no es aleatorio:

- Series de puntos en aumento o en descenso.
- Predominio de residuos positivos o de residuos negativos.
- Patrones reconocibles, por ejemplo, aumento de los residuos al aumentar los valores calculados por el modelo.

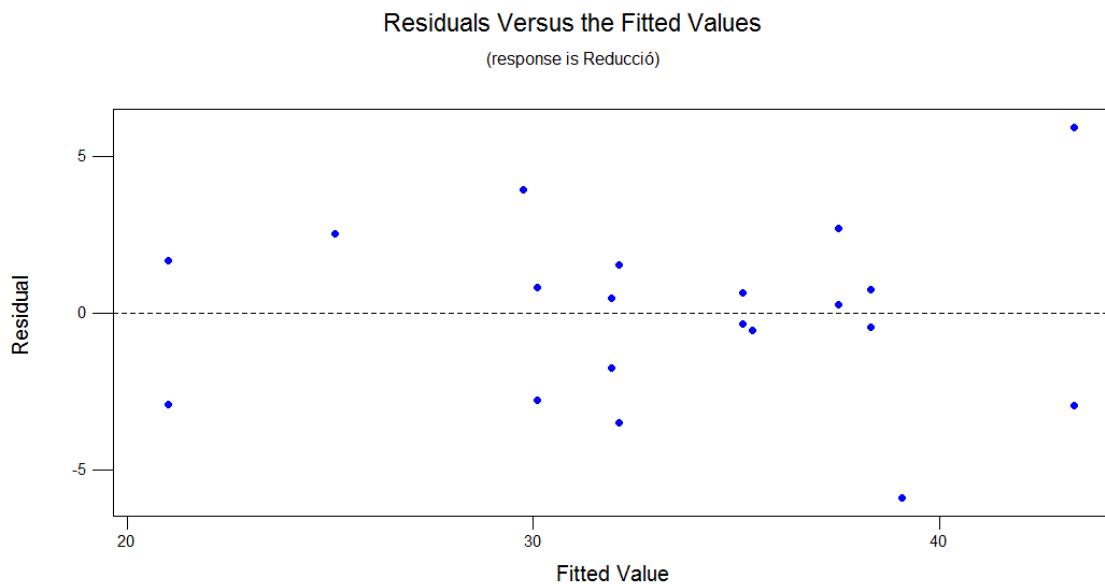


Figura VII.4. Residuos vs. Valores calculados por el modelo

#### VII.1.iv. Residuos vs orden.

Este gráfico (Figura VII.5) representa los valores residuales en el orden que los datos fueron recolectados y puede ser utilizado para encontrar errores no aleatorios, especialmente efectos relacionados con el tiempo.

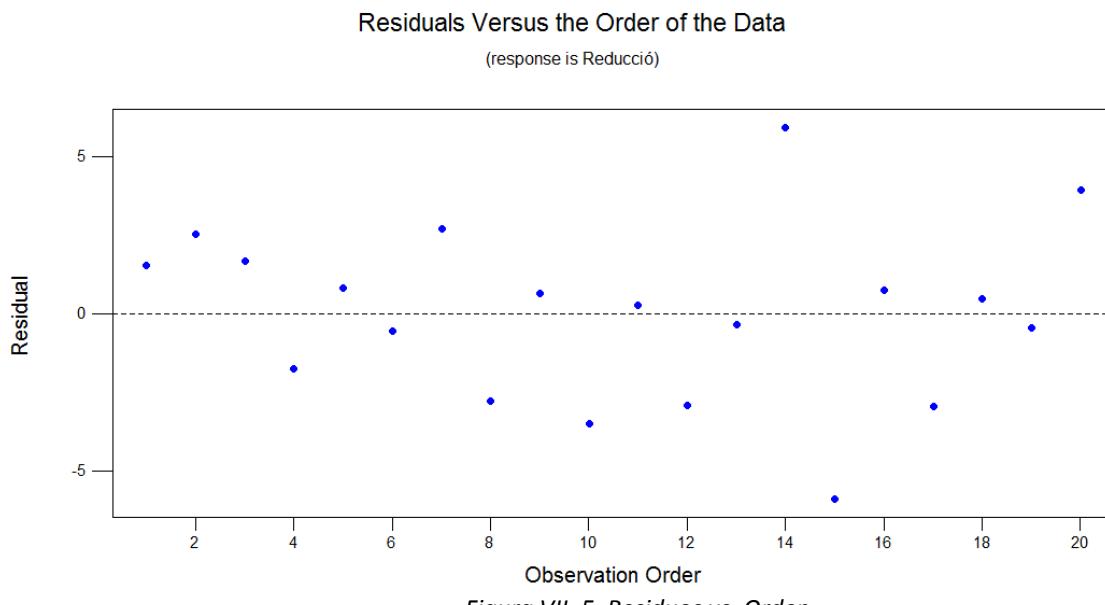


Figura VII. 5. Residuos vs. Orden

#### VII.1.v. Residuos vs otras variables.

Esta gráfica muestra los valores residuales frente a otra variable. Normalmente, se usa una variable que no se ha incluido en el modelo para ver si hay un patrón que encaja.

## VII.2. Modelos reducidos

En este apartado se plantean 3 modelos reducidos y se estudia la bondad del ajuste de cada uno de ellos.

### VII.2.i. Modelo reducido 1

En primer lugar se propone un modelo reducido que incluya los factores e interacciones que se han considerado como principales (apartado 4.2.2) y los puntos centrales. Además, para incluir la interacción entre los 3 factores, se ha de seleccionar también el factor pH.

Los coeficientes obtenidos para el modelo 1 se muestran en la Tabla VII.1:

**Tabla VII.1. Coeficientes. Modelo Reducido 1.**

Término	Coeficiente
Constante	36,8490
pH	-0,578000
Catalizador*	-2,07950
Luz*	4,89150
pH·catalizador·luz	0,192376
Punto central**	-1,33750

\* En el caso del catalizador y la luz, puesto que no son valores numéricos, MINITAB asigna a los niveles de dichos factores el valor -1 para el nivel inferior y +1 para el nivel superior. De esta forma los valores asignados para cada catalizador y para cada condición de luz son: FeSO<sub>4</sub> → -1, FeCl<sub>3</sub> → 1, Luz ambiental → -1, Cámara solar → 1.

\*\*El coeficiente del punto central sólo se utilizará para calcular los valores correspondientes a los puntos centrales.

De acuerdo con los coeficientes anteriores la ecuación del modelo 1 es:

$$\text{Reducción COT (\%)} = 36,849 - 0,578 \cdot pH - 2,0795 \cdot \text{catalizador} + 4,8915 \cdot \text{luz} + 0,192376 \cdot pH \cdot \text{catalizador} \cdot \text{luz}$$

Para calcular el valor de la variable respuesta en los puntos centrales se incluye el término punto central, siendo su ecuación la siguiente:

$$\text{Reducción COT (\%)} = 36,849 - 0,578 \cdot pH - 2,0795 \cdot \text{catalizador} + 4,8915 \cdot \text{luz} + 0,192376 \cdot pH \cdot \text{catalizador} \cdot \text{luz} - 1,3375$$

En la Tabla VII.2 se muestran los valores experimentales y los estimados por el modelo 1, así como los residuos obtenidos para este modelo y los residuos estandarizados.

*Tabla VII. 2. Valores modelo 1*

Orden de realización	Reducción COT (%)		Residuo	Residuo estandarizado
	Valor experimental	Valor estimado por el modelo 1		
1	33,63	30,9520	2,6780	0,95
2	27,66	24,3034	3,3566	1,27
3	22,67	23,7150	-1,0450	-0,37
4	30,18	27,5669	2,6131	0,88
5	30,91	32,8801	-1,9701	-0,66
6	34,81	36,2026	-1,3926	-0,53
7	40,19	37,6570	2,5330	0,90
8	27,30	32,8801	-5,5801	-1,88
9	35,77	38,5041	-2,7341	-0,92
10	28,61	30,9520	-2,3420	-0,83
11	37,76	37,6570	0,1030	0,04
12	18,06	23,7150	-5,6550	-2,01
13	34,80	38,5041	-3,7041	-1,25
14	49,22	41,5089	7,7111	2,60
15	33,17	38,2454	-5,0754	-1,92
16	39,05	36,5760	2,4740	0,88
17	40,34	41,5089	-1,1689	-0,39
18	32,40	27,5669	4,8331	1,63
19	37,83	36,5760	1,2540	0,45
20	33,69	30,5786	3,1114	1,17

A continuación se muestran las gráficas residuales más importantes.

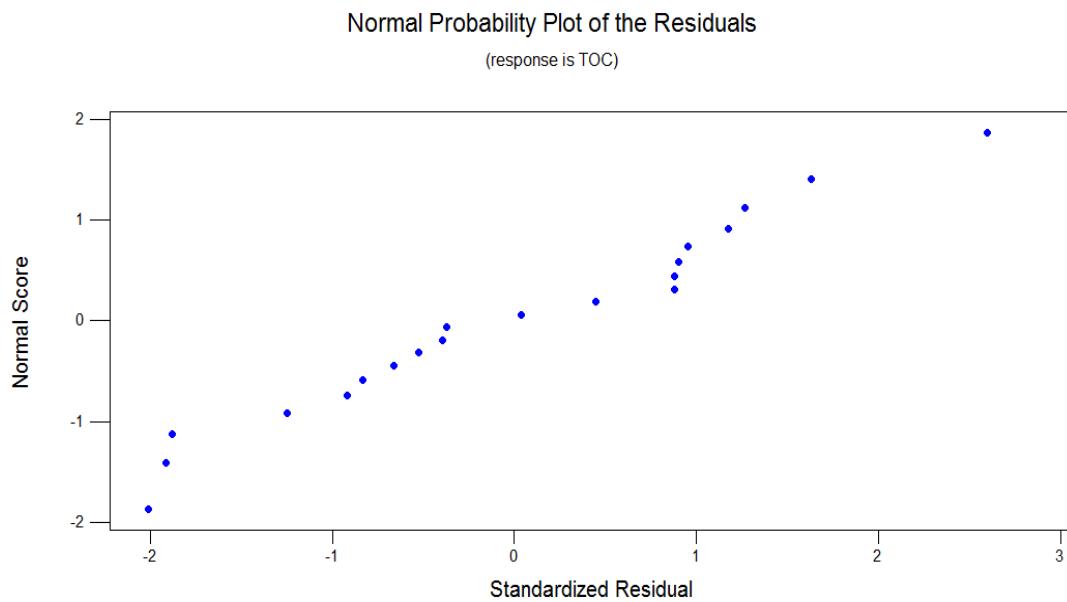


Figura VII. 6. Gráfica normal de los residuos estandarizados. Modelo Reducido 1.

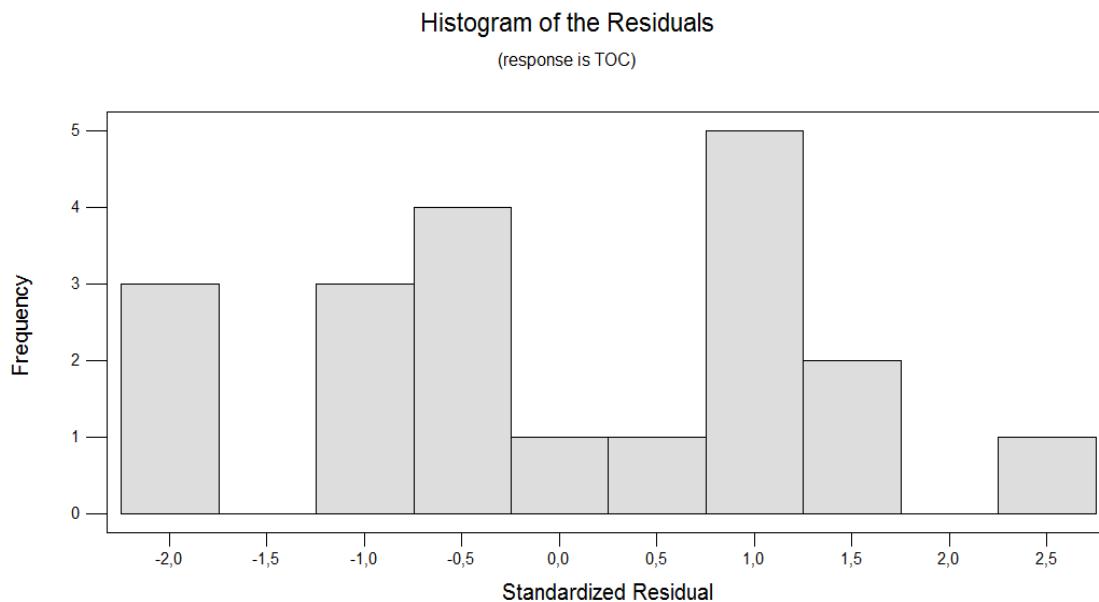


Figura VII.7. Histograma de residuos estandarizados. Modelo Reducido 1.

En la Figura VII.6 se observa una distribución normal de los residuos ya que los puntos se distribuyen formando una recta. Por otra parte, el histograma de residuos (Figura VII.7), debe parecerse a una distribución normal (forma de campana) con una media de cero. Puesto que el histograma muestra grupos importantes de puntos alejados del cero, puede ser que otros factores, además de los incluidos en el modelo, estuviesen influenciando los resultados.

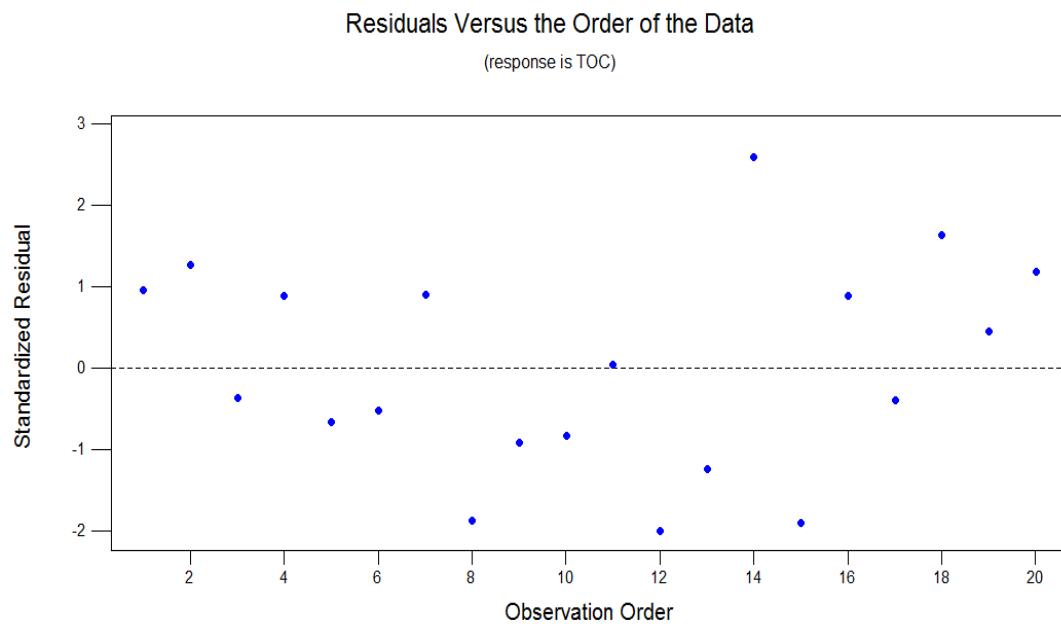


Figura VII. 8. Residuos estandarizados vs. Orden. Modelo Reducido 1.

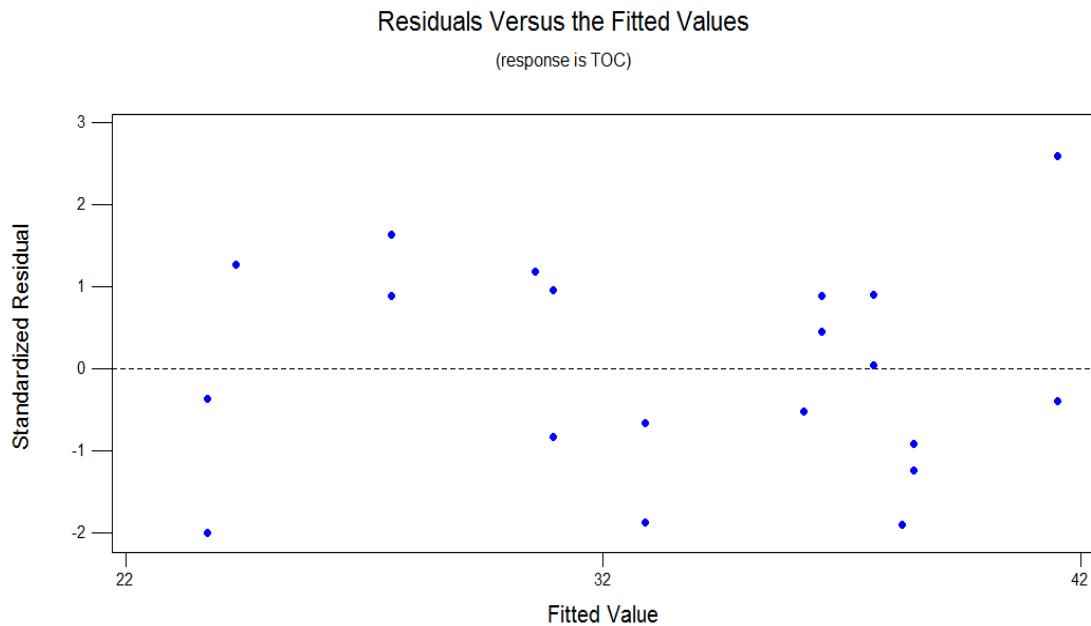


Figura VII.9. Residuos estandarizados vs. Valores calculados por el modelo 1.

Tanto en la Figura VII.8 como en la Figura VII.9 no se observa ningún tipo de tendencia ni de patrón en los residuos, lo que indica que los errores son aleatorios y descarta una dependencia de estos respecto al orden en que los datos fueron recolectados.

### VII.2.ii. Modelo reducido 2

El siguiente modelo solo tiene en cuenta la influencia de cada factor (pH, catalizador, luz) sin incluir las interacciones entre ellos. También se consideran los puntos centrales.

Los coeficientes obtenidos para el modelo 2 se muestran en la Tabla VII.3:

**Tabla VII.3. Coeficientes. Modelo Reducido 2.**

Término	Coeficiente
Constante	36,8490
pH	-0,578000
Catalizador*	-2,07950
Luz*	4,89150
Punto central**	-1,33750

\* En el caso del catalizador y la luz, puesto que no son valores numéricos, MINITAB asigna a los niveles de dichos factores el valor -1 para el nivel inferior y +1 para el nivel superior. De esta forma los valores asignados para cada catalizador y para cada condición de luz son: FeSO<sub>4</sub> → -1, FeCl<sub>3</sub> → 1, Luz ambiental → -1, Cámara solar → 1.

\*\*El coeficiente del punto central sólo se utilizará para calcular los valores correspondientes a los puntos centrales.

De acuerdo con los coeficientes anteriores la ecuación del modelo 2 es:

$$\text{Reducción COT (\%)} = 36,849 - 0,578 \cdot pH - 2,0795 \cdot \text{catalizador} + 4,8915 \cdot \text{luz}$$

Para calcular el valor de la variable respuesta en los puntos centrales se incluye el término punto central, siendo su ecuación la siguiente:

$$\text{Reducción COT (\%)} = 36,849 - 0,5780 \cdot pH - 2,0795 \cdot \text{catalizador} + 4,8915 \cdot \text{luz} - 1,3375$$

En la Tabla VII.4 se muestran los valores experimentales y los estimados por el modelo 2, así como los residuos obtenidos para este modelo y los residuos estandarizados.

**Tabla VII. 4. Valores modelo 2**

Orden de realización	Reducción COT (%)		Residuo	Residuo estandarizado
	Valor experimental	Valor estimado por el modelo 2		
1	33,63	29,4130	4,2170	1,11
2	27,66	25,3615	2,2985	0,66
3	22,67	25,2540	-2,5840	-0,68
4	30,18	28,1440	2,0360	0,53
5	30,91	32,3030	-1,3930	-0,37
6	34,81	35,1445	-0,3345	-0,10
7	40,19	39,1960	0,9940	0,26
8	27,30	32,3030	-5,0030	-1,31
9	35,77	37,9270	-2,1570	-0,57
10	28,61	29,4130	-0,8030	-0,21
11	37,76	39,1960	-1,4360	-0,38
12	18,06	25,2540	-7,1940	-1,89
13	34,80	37,9270	-3,1270	-0,82
14	49,22	42,0860	7,1340	1,87
15	33,17	39,3035	-6,1335	-1,76
16	39,05	35,0370	4,0130	1,05
17	40,34	42,0860	-1,7460	-0,46
18	32,40	28,1440	4,2560	1,12
19	37,83	35,0370	2,7930	0,73
20	33,69	29,5205	4,1695	1,19

A continuación se muestran las gráficas residuales más importantes.

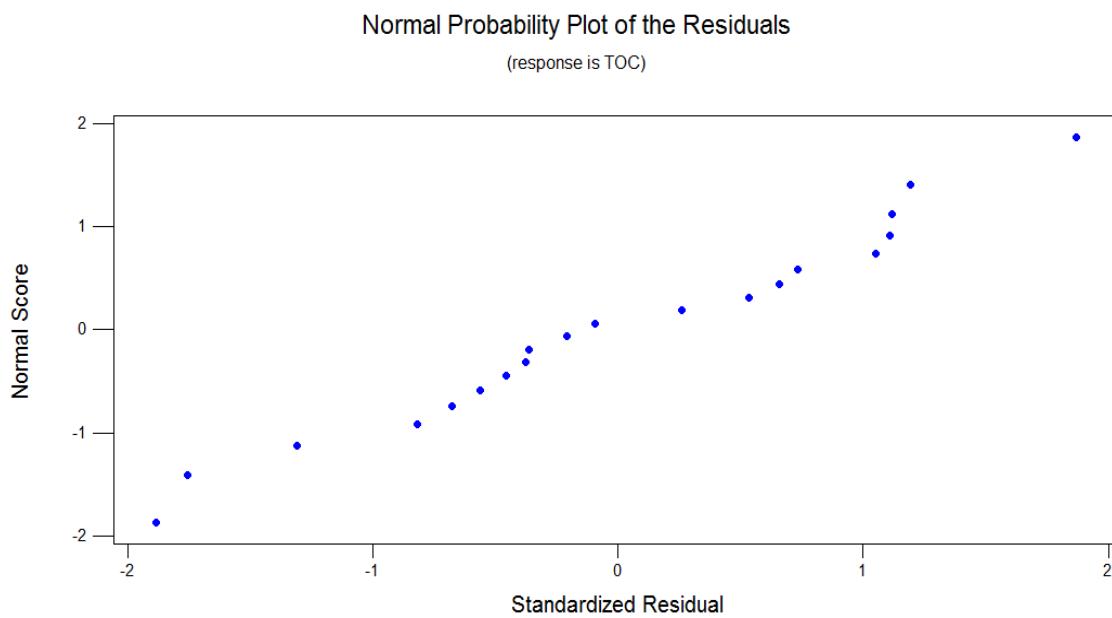


Figura VII. 10. Gráfica normal de los residuos estandarizados. Modelo Reducido 2.

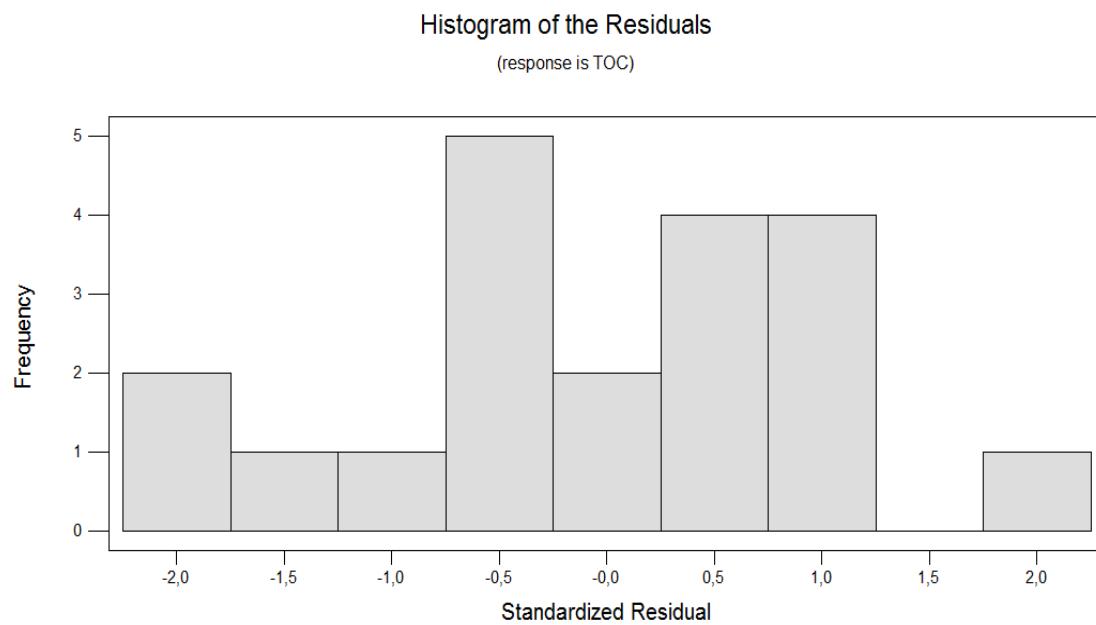


Figura VII. 11. Histograma de residuos estandarizados. Modelo Reducido 2.

La Figura VII.10 muestra una distribución normal de los residuos ya que los puntos se distribuyen formando una recta. En el histograma de residuos (Figura VII.11) se observa una distribución centrada en cero pero con algún grupo de puntos alejados de este, por lo que para un ajuste del modelo más preciso se requeriría incluir algún factor más que no se ha tenido en cuenta en un principio.

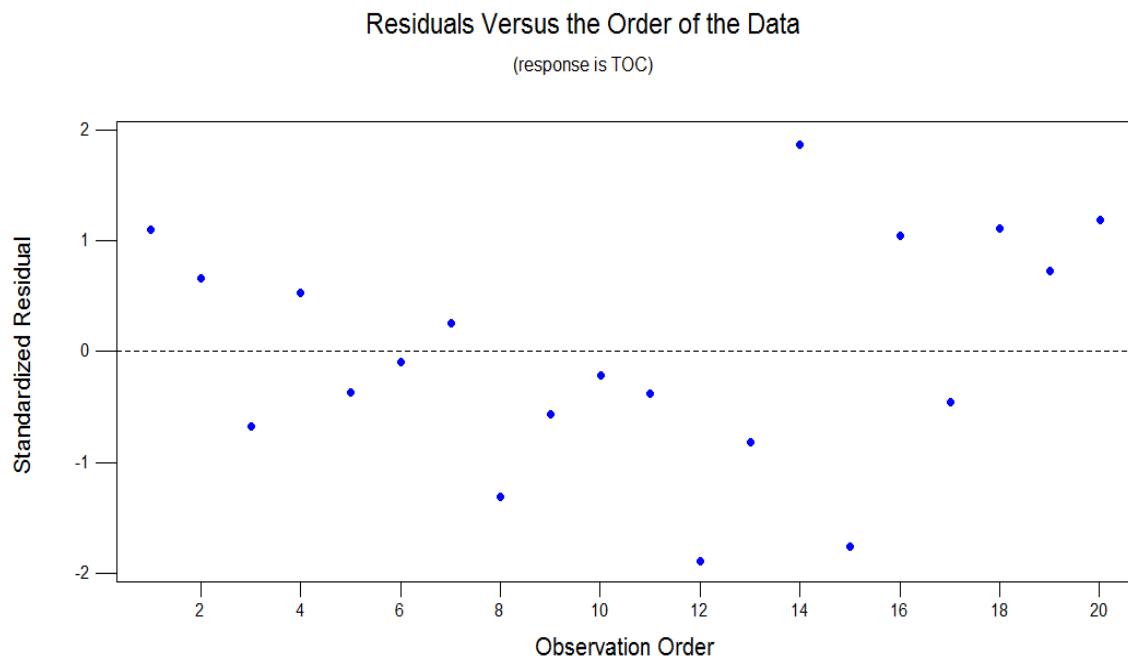


Figura VII. 12. Residuos estandarizados vs. Orden. Modelo Reducido 2.

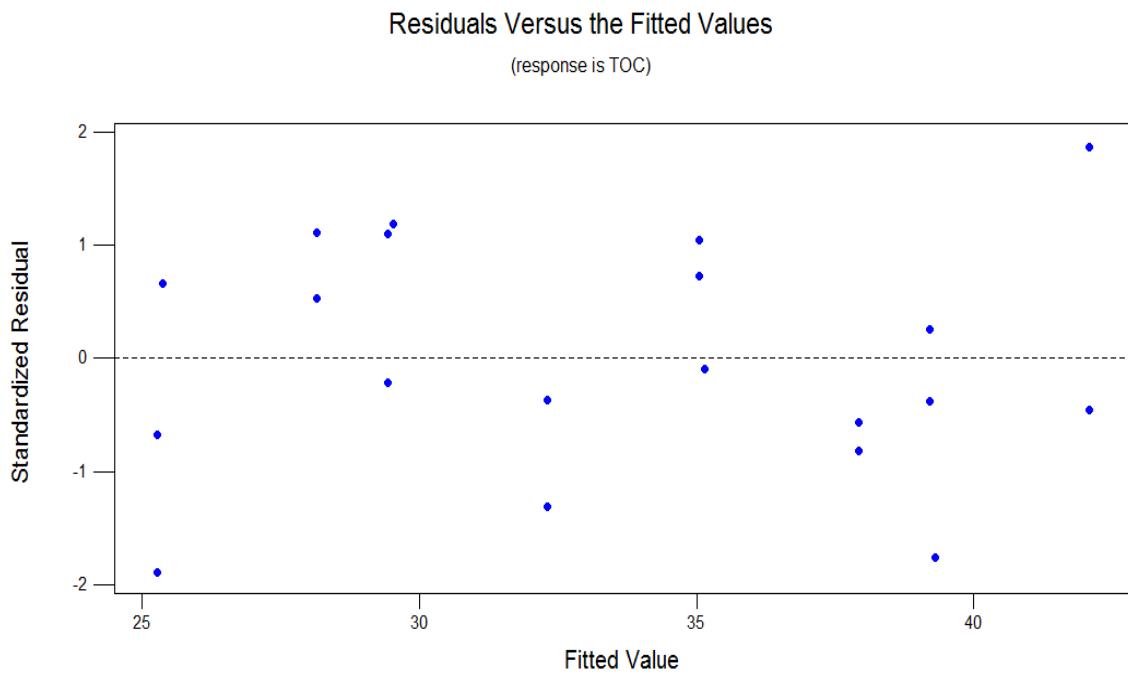


Figura VII. 13. Residuos estandarizados vs. Valores calculados por el modelo 2.

Ambas gráficas (Figuras VII.12 y VII.13) no presentan ningún patrón definido en la distribución de los valores residuales, por lo que estos no dependen del orden en que los experimentos fueron realizados ni siguen una tendencia a aumentar conforme el valor calculado es mayor.

### VII.2.iii. Modelo reducido 3

En el siguiente modelo reducido solo van a considerarse los factores catalizador y luz, puesto que el diagrama de Pareto (Figura 7) indica que el pH no tiene un efecto significativo sobre la variable respuesta. Además se consideran en el modelo los puntos centrales.

Los coeficientes obtenidos para el modelo 3 se muestran en la Tabla VII.5:

**Tabla VII. 5. Coeficientes. Modelo Reducido 3.**

Término	Coeficiente
Constante	33,6700
Catalizador*	-2,07950
Luz*	4,89150
Punto central**	-1,33750

\* En el caso del catalizador y la luz, puesto que no son valores numéricos, MINITAB asigna a los niveles de dichos factores el valor -1 para el nivel inferior y +1 para el nivel superior. De esta forma los valores asignados para cada catalizador y para cada condición de luz son:  $\text{FeSO}_4 \rightarrow -1$ ,  $\text{FeCl}_3 \rightarrow 1$ , Luz ambiental  $\rightarrow -1$ , Cámara solar  $\rightarrow 1$ .

\*\*El coeficiente del punto central sólo se utilizará para calcular los valores correspondientes a los puntos centrales.

De acuerdo con los coeficientes anteriores, la ecuación para el modelo 3 es:

$$\text{Reducción COT (\%)} = 33,67 - 2,0795 \cdot \text{catalizador} + 4,8915 \cdot \text{luz}$$

Para calcular el valor de la variable respuesta en los puntos centrales se incluye el término punto central, siendo su ecuación la siguiente:

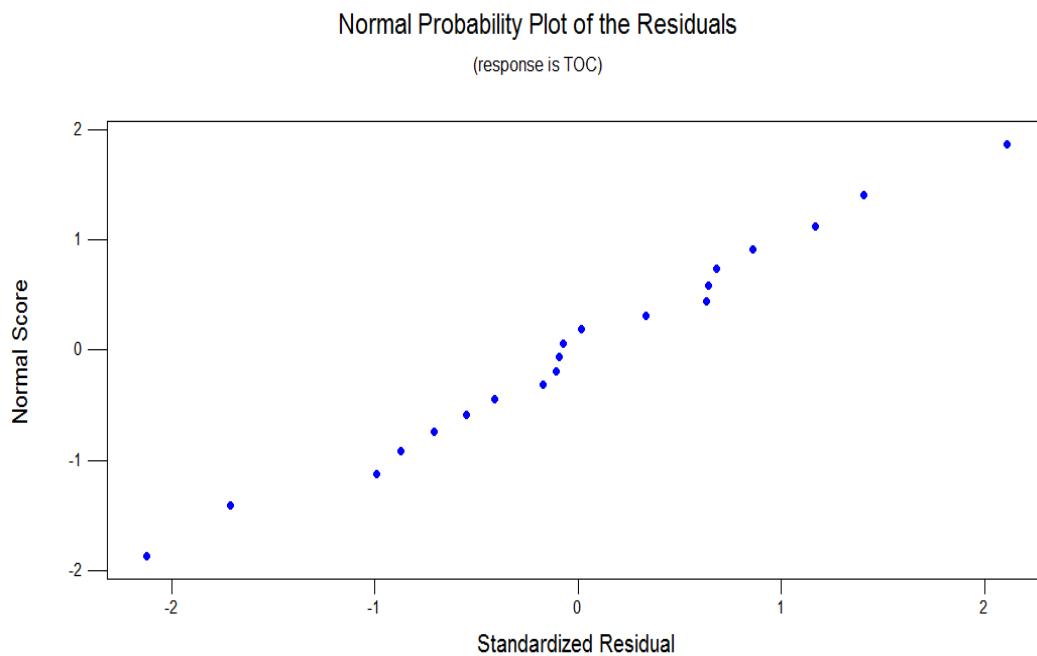
$$\text{Reducción COT (\%)} = 33,67 - 2,0795 \cdot \text{catalizador} + 4,8915 \cdot \text{luz} - 1,3375$$

En la Tabla VII.6 se muestran los valores experimentales y los estimados por el modelo 3, así como los residuos obtenidos para este modelo y los residuos estandarizados.

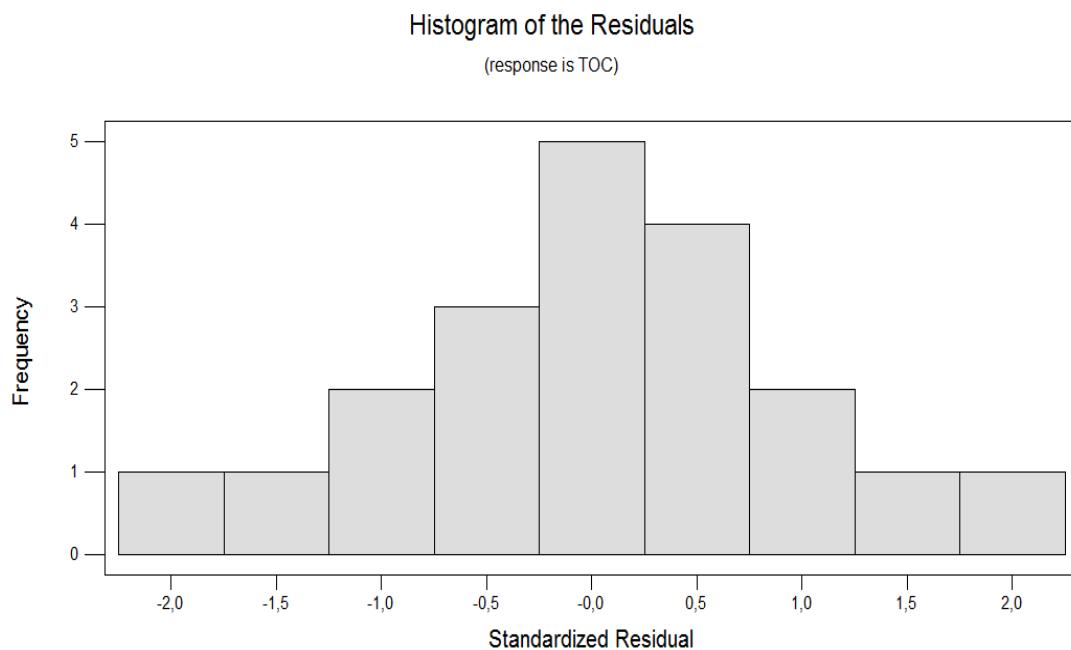
**Tabla VII. 6. Valores modelo 3**

Orden de realización	Reducción COT (%)		Residuo	Residuo estandarizado
	Valor experimental	Valor estimado por el modelo 2		
1	33,63	30,8580	2,7720	0,68
2	27,66	25,3615	2,2985	0,64
3	22,67	26,6990	-4,0290	-0,99
4	30,18	26,6990	3,4810	0,86
5	30,91	30,8580	0,0520	0,01
6	34,81	35,1445	-0,3345	-0,09
7	40,19	40,6410	-0,4510	-0,11
8	27,30	30,8580	-3,5580	-0,88
9	35,77	36,4820	-0,7120	-0,18
10	28,61	30,8580	-2,2480	-0,55
11	37,76	40,6410	-2,8810	-0,71
12	18,06	26,6990	-8,6390	-2,13
13	34,80	36,4820	-1,6820	-0,41
14	49,22	40,6410	8,5790	2,11
15	33,17	39,3035	-6,1335	-1,71
16	39,05	36,4820	2,5680	0,63
17	40,34	40,6410	-0,3010	-0,07
18	32,40	26,6990	5,7010	1,40
19	37,83	36,4820	1,3480	0,33
20	33,69	29,5205	4,1695	1,17

A continuación se muestran las gráficas residuales más importantes.



*Figura VII. 14. Gráfica normal de los residuos estandarizados. Modelo Reducido 3.*



*Figura VII. 15. Histograma de residuos. Modelo Reducido 3.*

Tanto la gráfica de la probabilidad normal de los residuos (Figura VII.14) como el histograma (Figura VII.15) muestran una distribución normal de los valores residuales centrada en cero.

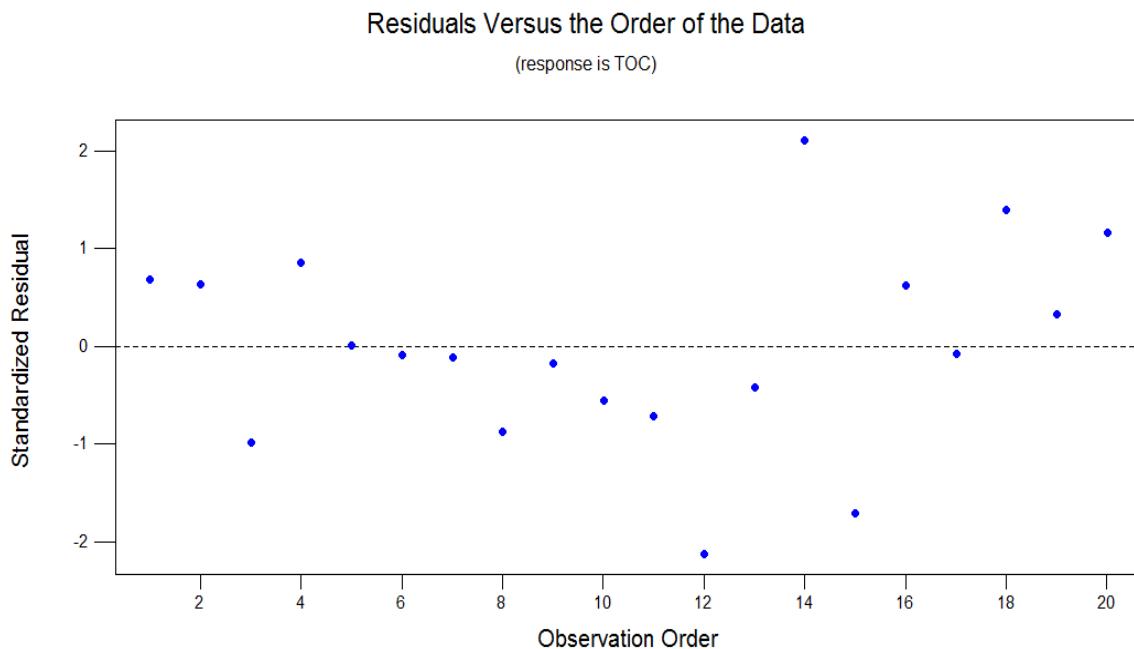


Figura VII. 16. Residuos estandarizados vs. Orden. Modelo Reducido 3.

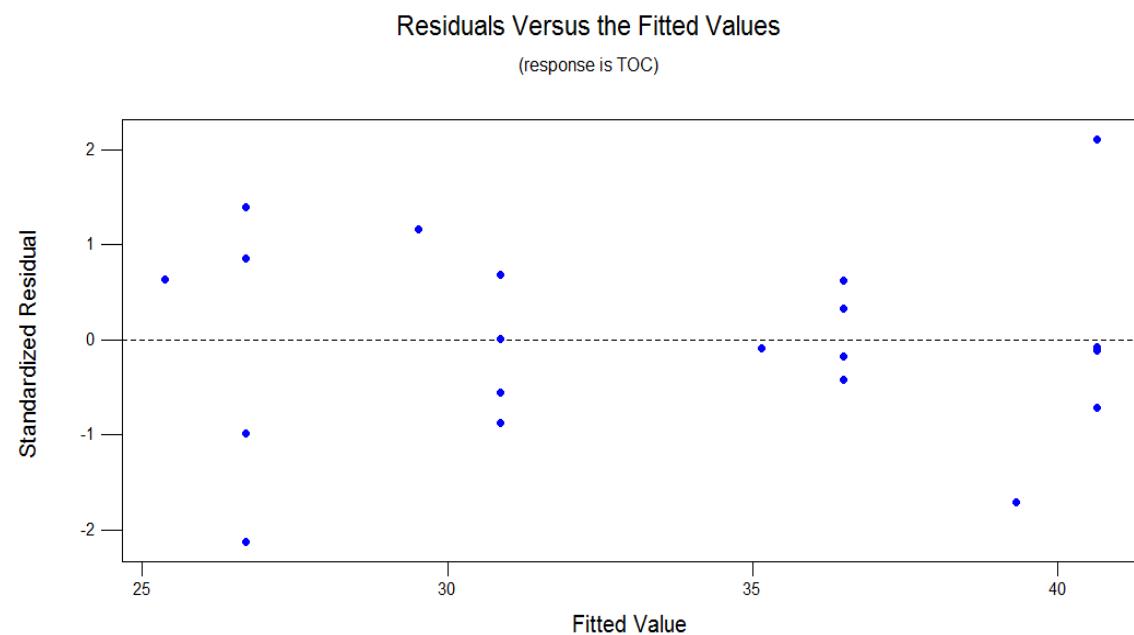


Figura VII. 17. Residuos estandarizados vs. Valores calculados por el modelo 3.

Ninguna de las gráficas (Figuras VII.16 y VII.17) muestra un patrón definido en la distribución de los valores residuales, por lo que estos no dependen del orden en que los experimentos fueron realizados ni siguen otro tipo de tendencia.

### VII.3. Elección de un modelo reducido

Una vez que se han planteado los distintos modelos reducidos se comparan los residuos generados por cada uno y se elige el que mejor se ajusta a los valores experimentales.

En primer lugar, en la Tabla VII.7 se muestra el error cometido (en %) por cada modelo para cada experimento. El error en porcentaje calcula como:

$$\text{Error (\%)} = \frac{\text{Residuo en valor absoluto}}{\text{Valor experimental}} \cdot 100$$

**Tabla VII. 7. Error cometido por cada modelo**

Orden de realización	Error cometido (%)		
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
1	7,96	12,54	8,24
2	12,14	8,31	8,31
3	4,61	11,40	17,77
4	8,66	6,75	11,53
5	6,37	4,51	0,17
6	4,00	0,96	0,96
7	6,30	2,47	1,12
8	20,44	18,33	13,03
9	7,64	6,03	1,99
10	8,19	2,81	7,86
11	0,27	3,80	7,63
12	31,31	39,83	47,83
13	10,64	8,99	4,83
14	15,67	14,49	17,43
15	15,30	18,49	18,49
16	6,34	10,28	6,58
17	2,90	4,33	0,75
18	14,92	13,14	17,60
19	3,31	7,38	3,56
20	9,24	12,38	12,38
Promedio error cometido (%)	9,81	10,36	10,40

En las siguientes gráficas (Figuras de la VII.18 a la VII.20) se representa el valor experimental de reducción de COT frente al valor estimado por cada modelo.

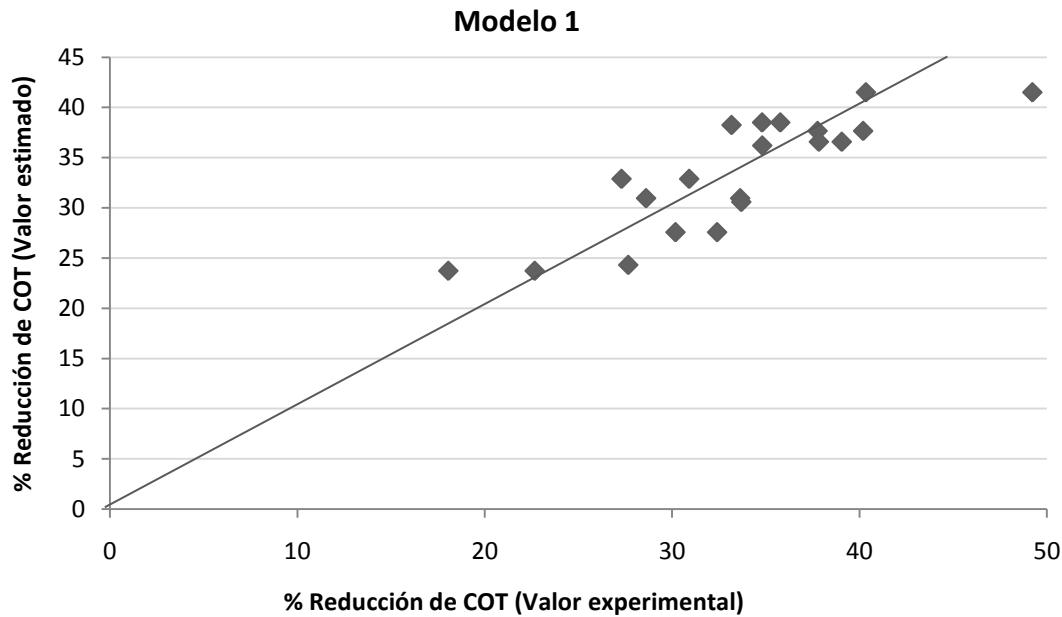


Figura VII. 18. Reducción COT (%). Valor estimado vs. Valor experimental. Modelo 1.

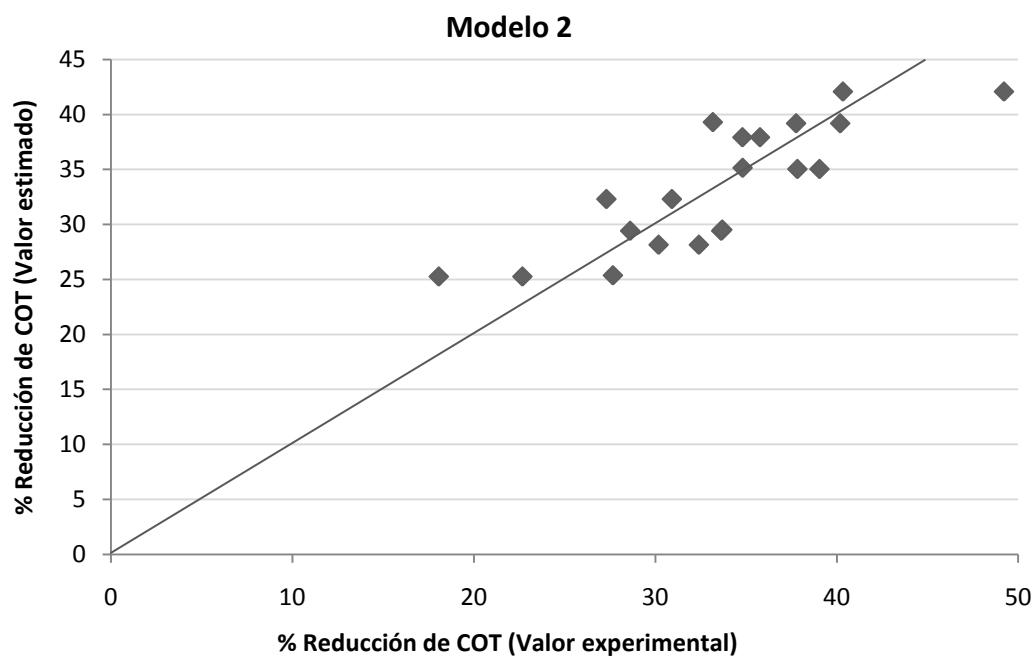


Figura VII. 19. Reducción COT (%). Valor estimado vs. Valor experimental. Modelo 2.

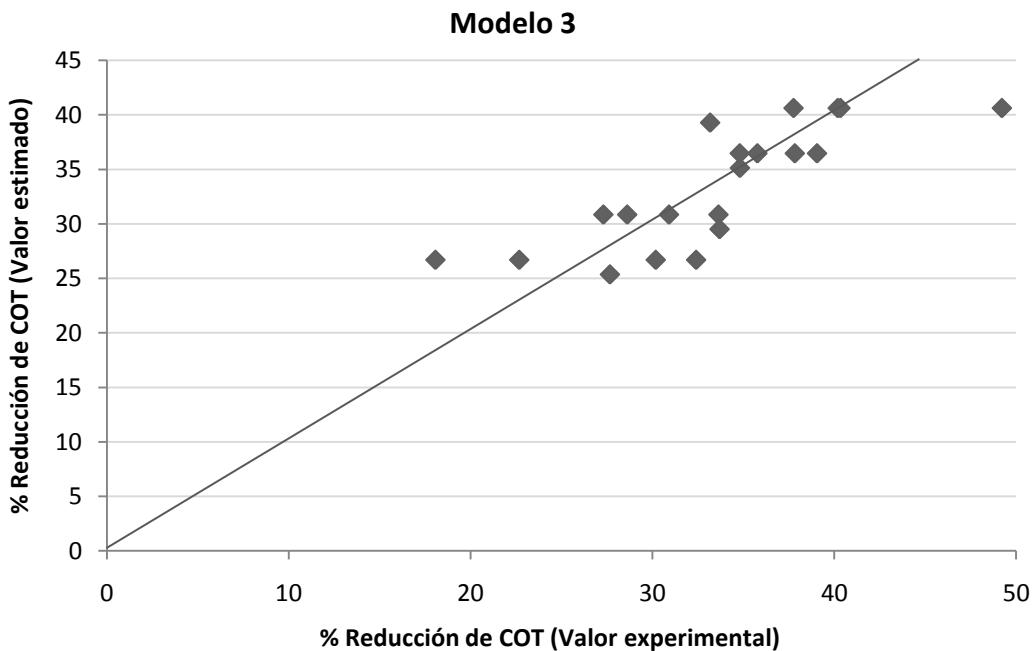


Figura VII. 20. Reducción COT (%). Valor estimado vs. Valor experimental. Modelo 3.

Las 3 gráficas (Figuras de la VII.18 a la VII.20) muestran una distribución de los valores muy similar y el promedio de error cometido (Tabla VII.7) también es muy parecido para los 3 modelos, aunque algo menor para el modelo 1.

## **ANEXO VIII. CRITERIOS DE CALIDAD DEL AGUA REGENERADA SEGÚN USOS**

En las tablas siguientes (Tablas VIII.1, VIII.2, VIII.3, VIII.4, VIII.5 y VIII.6) se describen los criterios de calidad que ha de cumplir el agua, tras ser sometida a un proceso de regeneración, según los usos a los que es destinada. Estos requisitos figuran en el Anexo 1.A del Real Decreto 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

**Tabla VIII.1. Criterios de calidad de reutilización de las aguas para usos urbanos****ANEXO I.A: CRITERIOS DE CALIDAD PARA LA REUTILIZACIÓN DE LAS AGUAS SEGÚN SUS USOS****CALIDAD REQUERIDA**

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES <sup>1</sup>	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>1.- USOS URBANOS</b>					
CALIDAD 1.1: RESIDENCIAL <sup>2</sup>					
a) Riego de jardines privados. <sup>3</sup>	1 huevo/10 L	0 (UFC <sup>4</sup> /100 mL)	10 mg/L	2 UNT <sup>5</sup>	OTROS CONTAMINANTES <sup>6</sup> contenidos en la autorización de vertido aguas residuales; se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas <sup>7</sup> , deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <sup>8</sup> <i>Legionella spp.</i> 100 UFC/L (si existe riesgo de aerosolización)
b) Descarga de aparatos sanitarios. <sup>3</sup>					
CALIDAD 1.2: SERVICIOS					
a) Riego de zonas verdes urbanas (parques, campos deportivos y similares). <sup>9</sup>	1 huevo/10 L	200 UFC/100 mL	20 mg/L	10 UNT	1 Considerar en todos los grupos de calidad al menos los géneros: <i>Ancylostoma</i> , <i>Trichurus</i> y <i>Ascaris</i> . 2 Deben someterse a controles que aseguren el correcto mantenimiento de las instalaciones. 3 Su autorización estará condicionada a la obligatoriedad de la presencia doble circuito señalizado en todos sus tramos hasta el punto de uso. 4 Unidades Formadoras de Colonias. 5 Unidades Nefelométricas de Turbiedad. 6 ver el Anexo II del RD 849/1986, de 11 de abril. 7 ver Anexo IV del RD 907/2007, de 6 de julio. 8 Norma de calidad ambiental ver el artículo 245.5.a del RD 849/1986, de 11 de abril, modificado por el RD 606/2003 de 23 de mayo. 9 Cuando exista un uso con posibilidad de aerosolización del agua, es imprescindible seguir las condiciones de uso, que señale, para cada caso, la autoridad sanitaria, sin las cuales, esos usos no serán autorizados
b) Baldeo de calles. <sup>9</sup>					
c) Sistemas contra incendios. <sup>9</sup>					
d) Lavado industrial de vehículos. <sup>9</sup>					

<sup>1</sup> Considerar en todos los grupos de calidad al menos los géneros: *Ancylostoma*, *Trichurus* y *Ascaris*.<sup>2</sup> Deben someterse a controles que aseguren el correcto mantenimiento de las instalaciones.<sup>3</sup> Su autorización estará condicionada a la obligatoriedad de la presencia doble circuito señalizado en todos sus tramos hasta el punto de uso.<sup>4</sup> Unidades Formadoras de Colonias.<sup>5</sup> Unidades Nefelométricas de Turbiedad.<sup>6</sup> ver el Anexo II del RD 849/1986, de 11 de abril.<sup>7</sup> ver Anexo IV del RD 907/2007, de 6 de julio.<sup>8</sup> Norma de calidad ambiental ver el artículo 245.5.a del RD 849/1986, de 11 de abril, modificado por el RD 606/2003 de 23 de mayo.<sup>9</sup> Cuando exista un uso con posibilidad de aerosolización del agua, es imprescindible seguir las condiciones de uso, que señale, para cada caso, la autoridad sanitaria, sin las cuales, esos usos no serán autorizados

**Tabla VIII.2. Criterios de calidad de reutilización de las aguas para usos agrícolas**

USO DEL AGUA PREVISTO		VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)			
	NEMATODOS INTESTINALES	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>2.- USOS AGRÍCOLAS<sup>1</sup></b>					
CALIDAD 2: <sup>2</sup>		100 UFC/100 mL			OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido de aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <i>Legionella spp.</i> 1.000 UFC/L (si existe riesgo de aerosolización)
a) Riego de cultivos con sistema de aplicación del agua que permita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco.	1 huevo/10 L	Teniendo en cuenta un plan de muestreo a 3 clases <sup>3</sup> con los siguientes valores: n = 10 m = 100 UFC/100 mL M = 1.000 UFC/100 mL c = 3	20 mg/L	10 UNT	Es obligatorio llevar a cabo la detección de patógenos Presencia/Ausencia (Salmonella, etc.) cuando se repita habitualmente que c=3 para M=1.000

<sup>1</sup> Características del agua regenerada que requieren información adicional: Conductividad: 3.0 dS/m ; Relación de Adsorción de Sodio (RAS): 6 meq/L; Boro: 0.5 mg/L; Arsénico: 0.1 mg/L; Berilio: 0.1 mg/L; Cadmio: 0.01 mg/L; Cobalto: 0.05 mg/L; Cromo: 0.1 mg/L; Cobre: 0.2 mg/L; Manganoso: 0.2 mg/L; Molibdeno: 0.01 mg/L; Níquel: 0.2 mg/L; Selenio: 0.02 mg/L; Vanadio: 0.1 mg/L. Para el cálculo de RAS se utilizará la fórmula:

$$RAS \text{ (meq / L)} = \frac{\text{[Na]}}{\sqrt{\frac{\text{[Ca]} + \text{[Mg]}}{2}}}$$

<sup>2</sup> Cuando existe un uso con posibilidad de aerosolización del agua, es imprescindible seguir las condiciones de uso que señale, para cada caso, la autoridad sanitaria, sin las cuales, esos usos no serán autorizados

<sup>3</sup> Siendo n: nº de unidades de la muestra; m: valor límite admisible para el recuento de bacterias; M: valor máximo permitido para el recuento de bacterias; c: número máximo de unidades de muestra cuyo número de bacterias se sitúa entre m y M.

**Tabla VIII.3. Criterios de calidad de reutilización de las aguas para usos agrícolas**

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				OTROS CRITERIOS
	NEMATODOS INTESTINALES	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	
CALIDAD 2.2  a) Riego de productos para consumo humano con sistema de aplicación de agua que no evita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles, pero el consumo no es en fresco sino con un tratamiento industrial posterior. b) Riego de pastos para consumo de animales productores de leche o carne. c) Acuicultura.		1.000 UFC/100 mL  Teniendo en cuenta un plan de muestreo a 3 clases <sup>1</sup> , con los siguientes valores: n = 10 m = 1.000 UFC/100 mL M = 10.000 UFC/100 mL c = 3	35 mg/L	No se fija límite	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales; se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <i>Taenia saginata</i> y <i>Taenia solium</i> : 1 huevo/L (si se riegan pastos para consumo de animales productores de carne) Es obligatorio llevar a cabo detección de patógenos Presencia/Ausencia ( <i>Salmonella</i> , etc.) cuando se repita habitualmente que c=3 para M=10.000
CALIDAD 2.3  a) Riego localizado de cultivos leñosos que impida el contacto del agua regenerada con los frutos consumidos en la alimentación humana. b) Riego de cultivos de flores ornamentales, viveros, invernaderos sin contacto directo del agua regenerada con las producciones. c) Riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, ensilados, cereales y oleaginosas.		1 huevo/10 L	10.000 UFC/100 mL	35 mg/L	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales; se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <i>Legionella</i> spp. 100 UFC/L

<sup>1</sup> Siendo n: nº de unidades de la muestra; m: valor límite admisible para el recuento de bacterias; M: valor máximo permitido para el recuento de bacterias; c: número máximo de unidades de muestra cuyo número de bacterias se sitúa entre m y M.

**Tabla VIII.4. Criterios de calidad de reutilización de las aguas para usos industriales**

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>3.- USOS INDUSTRIALES</b>					
CALIDAD 3.1 <sup>1</sup>					
a) Aguas de proceso y limpieza excepto en la industria alimentaria.	No se fija límite	10.000 UFC/100 mL	35 mg/L	15 UNT	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs <i>Legionella spp.:</i> 100 UFC/L
b) Otros usos industriales.		1.000 UFC/100 mL			OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. <i>Legionella spp.:</i> 100 UFC/L
c) Aguas de proceso y limpieza para uso en la industria alimentaria	huevo/10 L	Teniendo en cuenta un plan de muestreo a 3 clases <sup>2</sup> con los siguientes valores: n = 10 m = 1.000 UFC/100 mL M = 10.000 UFC/100 mL c = 3	35 mg/L	No se fija límite	Es obligatorio llevar a cabo detección de patógenos Presencia/Ausencia ( <i>Salmonella</i> , etc.) cuando se repita habitualmente que c=3 para M=10.000 <i>Legionella spp.:</i> Ausencia UFC/L
CALIDAD 3.2					Para su autorización se requerirá: - La aprobación, por la autoridad sanitaria, del Programa específico de control de las instalaciones contemplado en el Real Decreto 865/2003, de 4 de julio, por el que se establecen los criterios higiénicosanitarios para la prevención y control de la legionelosis. - Uso exclusivamente industrial y en localizaciones que no estén ubicadas en zonas urbanas ni cerca de lugares con actividad pública o comercial.
a) Torres de refrigeración y condensadores evaporativos.	1 huevo/10 L	Ausencia UFC/100 mL	5 mg/L	1 UNT	

<sup>1</sup> Cuando existe un uso con posibilidad de aerosolización del agua, es imprescindible seguir las condiciones de uso que señale, para cada caso, la autoridad sanitaria, sin las cuales, esos usos no serán autorizados

<sup>2</sup> Siendo n: nº de unidades de la muestra; m: valor límite admisible para el recuento de bacterias; M: valor máximo permitido para el recuento de bacterias; c: número máximo de unidades de muestra cuyo número de bacterias se sitúa entre m y M.

**Tabla VIII.5. Criterios de calidad de reutilización de las aguas para usos recreativos**

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>4.- USOS RECREATIVOS</b>					
CALIDAD 4.1 <sup>1</sup>					OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. Si el riego se aplica directamente a la zona del suelo (goteo, microaspersión) se fijan los criterios del grupo de Calidad 2.3 <i>Legionella spp.</i> 100 UFC/L (si existe riesgo de aerosolización)
a) Riego de campos de golf.	1 huevo/10 L	200 UFC/100 mL	20 mg/L	10 UNT	
CALIDAD 4.2					OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs. $P_T$ : 2 mg PL (en agua estancada)
a) Estanques, masas de agua y caudales circulantes ornamentales, en los que está impeditido el acceso del público al agua.	No se fija límite	10.000 UFC/100 mL	35 mg/L	No se fija límite	

<sup>1</sup> Cuando exista un uso con posibilidad de aerosolización del agua, es imprescindible seguir las condiciones de uso que señale, para cada caso, la autoridad sanitaria, sin las cuales, esos usos no serán autorizados

**Tabla VIII.6. Criterios de calidad de reutilización de las aguas para usos ambientales**

USO DEL AGUA PREVISTO	VALOR MÁXIMO ADMISIBLE (VMA)				
	NEMATODOS INTESTINALES	ESCHERICHIA COLI	SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN	TURBIDEZ	OTROS CRITERIOS
<b>5.- USOS AMBIENTALES</b>					
CALIDAD 5.1 a) Recarga de acuíferos por percolación localizada a través del terreno.	No se fija límite	1.000 UFC/100 mL	35 mg/L	No se fija límite	Nº <sup>1</sup> : 10 mg N/L NO <sub>3</sub> : 25 mg NO <sub>3</sub> /L
CALIDAD 5.2 a) Recarga de acuíferos por inyección directa.	1 huevo/10 L	0 UFC/100 mL	10 mg/L	2 UNT	Art. 257 a 259 del RD 849/1986
CALIDAD 5.3 a) Riego de bosques, zonas verdes y de otro tipo no accesibles al público. b) Silvicultura.	No se fija límite	No se fija límite	35 mg/L	No se fija límite	OTROS CONTAMINANTES contenidos en la autorización de vertido aguas residuales: se deberá limitar la entrada de estos contaminantes al medio ambiente. En el caso de que se trate de sustancias peligrosas deberá asegurarse el respeto de las NCAs.
CALIDAD 5.4 a) Otros usos ambientales (mantenimiento de humedales, caudales mínimos y similares).					La calidad mínima requerida se estudiará caso por caso

<sup>1</sup> Nitrógeno total, suma del nitrógeno inorgánico y orgánico presente en la muestra