

# Proyecto Fin de Carrera



## INFLUENCIA DEL PROCESO DE OXIDACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS DE ABASTECIMIENTO

Realizado por:

Jorge Luzón Gil



Directora:

Rosa Mosteo Abad

*Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del  
Medio Ambiente*

*Ingeniería Técnica Industrial. EUITIZ*

*Universidad de Zaragoza*





# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....</b>	4
<b>CAPÍTULO 2 AGUAS DE ABASTECIMIENTO HUMANO .....</b>	6
2.1    Características prepotables de las aguas de Zaragoza .....	7
2.2    Legislación aplicable .....	8
2.3    Procesos de potabilización .....	9
<b>CAPÍTULO 3 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs) .....</b>	12
3.1    Procesos de ozonización .....	12
3.1.1    El ozono .....	12
3.1.2    Reactividad del ozono .....	13
3.1.3    Aplicación del ozono en el tratamiento de agua .....	15
3.1.4    Oxidación .....	16
3.1.5    Desinfección .....	18
3.1.6    Ozonización catalítica .....	20
3.2    Procesos de fotocatálisis .....	22
<b>CAPÍTULO 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	24
4.1    Toma de muestra y características .....	24
4.2    Experimentos basados en el ozono .....	27
4.2.1    Calibración del Ozonizador .....	32
4.2.1.1    Procedimiento para la Calibración .....	32
4.2.1.2    Ensayos de Calibrado .....	32
4.2.2    Experimentos .....	34
4.3    Experimentos basados en fotocatálisis .....	37
4.3.1    Descripción del Equipo .....	37
4.3.2    Tratamientos de Muestras .....	38
4.4    Metodología analítica .....	39
4.4.1    Parámetros físico-químicos .....	39
4.4.2    Parámetros Microbiológicos .....	64
<b>CAPÍTULO 5 RESULTADOS .....</b>	65
5.1    Caracterización del agua bruta .....	65
5.2    Tratamientos de ozonización .....	67
5.3    Tratamientos de fotocatálisis .....	83
<b>CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES .....</b>	96
<b>CAPÍTULO 7 BIBLIOGRAFÍA .....</b>	99



# 1 Introducción

El agua es un recurso cada vez más escaso que debe ser tratado consecuentemente para eliminar de ella toda especie que la contamine, es decir, que produzca alteraciones en su composición natural, con el fin de que sea apta para diversos fines. Cuando se trata de obtener agua para consumo humano las exigencias en su calidad son máximas, de tal manera, que el agua debe ser tratada en una estación de tratamiento de agua potable (ETAP). En estas instalaciones el agua es sometida a una serie de procesos físicos, químicos y de desinfección en cada uno de los cuales se eliminan diferentes especies hasta que al final de los mismos se obtiene un agua apta para el consumo humano en base a los criterios sanitarios establecidos en el **Real Decreto 140/2003**, que se enmarca dentro de la **Directiva Comunitaria 2000/60/CE**.

A lo largo de la línea de tratamiento de las ETAPs se suceden reacciones de oxidación y desinfección en la cuales se han usado tradicionalmente cloro o compuestos clorados como agentes oxidantes y desinfectantes. Sin embargo, en los últimos años se han desarrollado un gran número de estudios en base a los procesos de oxidación avanzada (POAs) que se plantean como una alternativa al uso masivo del cloro y sus derivados. Estos procesos se basan en la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS), altamente reactivas y de ataque poco selectivo que en principio no generan subproductos, estas especies son capaces de degradar gran variedad de contaminantes mediante mecanismos radicalarios muy complejos. Las ROS se clasifican en dos grupos: las ROS primarias (más energéticas), constituidas por los radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) y radicales superóxido ( $\text{O}_2^\cdot$ ), y las ROS secundarias constituidas por radicales hidroperóxido ( $\text{HO}_2^\cdot$ ), ozónido ( $\text{HO}_3^\cdot/\text{O}_3^\cdot$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ ).

Los POAs generan radicales cuyo potencial de oxidación es mayor que el del cloro o sus derivados, en especial el radical hidroxilo ( $E^\circ = 2,08 \text{ V}$ ). La gran ventaja de este tipo de procesos es que se evita la generación de subproductos organohalogenados, con especial mención de los trihalometanos (THM) cuya concentración máxima permitida por el **RD 140/2003** es de 100  $\mu\text{g/l}$ . Esta concentración es la suma de todas las concentraciones individuales de todos los THM: cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ), bromodíclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) y bromoformo ( $\text{CHBr}_3$ ).

Entre los diversos POAs que existen se han aplicado aquellos basados en el ozono y en la fotocatálisis, con los cuales se han probado diferentes combinaciones de estos a través del uso de óxido de titanio ( $TiO_2$ ), que actúa como catalizador, y de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), que en la dosis óptima favorece la generación del radical hidroxilo. Concretamente los POAs llevados a cabo han sido los siguientes:

- $O_3$
- $O_3/TiO_2$
- $O_3/TiO_2/H_2O_2$
- $UV/TiO_2$
- $UV/TiO_2/H_2O_2$

El objetivo de este estudio es analizar como influyen los POAs seleccionados en la calidad del agua. Para este fin se ha tomado agua proveniente del Canal Imperial, la cual junto con la proveniente del embalse de la Loteta, alimenta a la ETAP de Casablanca. Esta estación trata el agua potable de toda la ciudad de Zaragoza más Utebo, con la excepción del pequeño barrio de Villarrapa que cuenta con una ETAP propia.

Tanto el agua bruta como el agua tratada con todos los POAs son fortificadas con una mezcla de 44 plaguicidas, con el objetivo de analizar como estos procesos afectan a los diversos tipos de plaguicidas existentes. Los plaguicidas se han seleccionado teniendo en cuenta cuales son aquellos que están presentes en la cuenca del Ebro como consecuencia de la actividad agrícola. Además se han analizado diversos parámetros físicos, químicos y microbiológicos del agua incluidos en el Anexo I del **RD 140/2003**, y otros que no están estipulados en la legislación. De este modo se puede analizar que porcentajes de reducción se obtienen en parámetros como: el Carbono Orgánico Disuelto (COD), la turbidez, los sólidos en suspensión (SS) la concentración de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), la demanda de Cloro (CD) o la toxicidad, para cada uno de los POAs estudiados.

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto de investigación CTM2008-01876/TECNO cofinanciado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y Convenio DGA-Caixa.

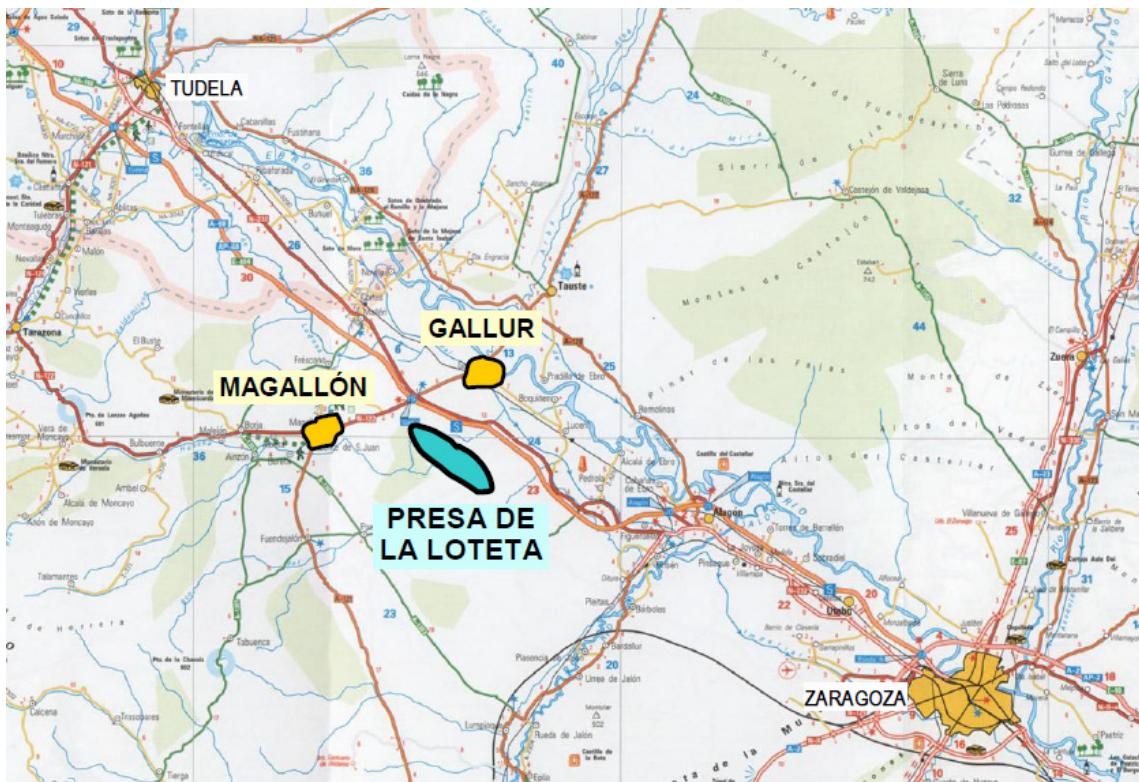
## 2 Aguas de abastecimiento humano

Anteriormente al 1 de Julio del 2010 el agua de abastecimiento humano en la ciudad de Zaragoza tenía tres fuentes de abastecimiento diferentes: el Canal Imperial, el embalse de la Loteta y la elevación del Río Ebro a su paso por la ciudad. El Canal Imperial de Aragón deriva sus aguas del río Ebro a la altura del término municipal de Fontellas (Navarra), a unos 80 kilómetros de Zaragoza, mientras que el embalse de la Loteta se nutre de las aguas del pantano de Yesa. La captación del agua proveniente de la elevación del río Ebro se realiza mediante una estación elevadora en un punto situado aguas arriba del Barrio de la Almozara.

No obstante, en la actualidad el agua destinada al consumo humano, que es tratada en la estación potabilizadora de Casablanca, proviene en su totalidad del embalse de la Loteta.

### **Embalse de la Loteta**

El agua procedente del embalse de Yesa es conducida por el Canal de Bardenas y la acequia de Sora, desde esta se realiza una conducción a través de una tubería (2000-1600 mm de diámetro) hasta el embalse de la Loteta de 96 Hm<sup>3</sup> de capacidad, situado en el término municipal de Gallur, y posteriormente desde allí hasta la ciudad de Zaragoza y los municipios de su entorno. Con este embalse intermedio se consigue una regulación mayor del agua, haciendo posible la acumulación de esta en las épocas en las que el embalse de Yesa se encuentra lleno, principalmente en invierno y primavera, garantizando así el abastecimiento en aquellos momentos en que no exista sobrante de agua acumulada en Yesa, principalmente durante el verano.



**Figura 1. Localización del embalse de la Loteta**

## 2.1 Características de las aguas prepotables de Zaragoza

Habitualmente la calidad del agua aportada por el Canal Imperial es superior a la del río Ebro a su paso por nuestra ciudad, debido fundamentalmente a que el primero está exento de vertidos de aguas residuales por su carácter de cauce controlado y a su mejor composición química. Por consiguiente, el abastecimiento alternativo solamente se utiliza en períodos en los que el Canal Imperial no ésta disponible por obras o por limpieza de su cauce. En cualquier caso, estas obras se realizan en invierno, cuando las aguas del río Ebro presentan la mejor calidad del año.

El origen de la deficiente calidad del agua del Ebro se debe a razones de tipo natural y de tipo antropológico. En el primer caso, el carácter salino del valle del Ebro, con afloraciones de rocas evaporíticas, hace que la calidad del agua presente altas concentraciones de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) de difícil eliminación que la hacen inadecuada para el consumo humano. Por otra parte, la situación de la toma aguas abajo de los vertidos de ciudades e industrias tales como Vitoria, Miranda, Logroño, Pamplona, Tudela, etc., así como aguas abajo de los retornos de riegos de sistemas importantes como los del Najarilla, Lodosa, Ega, etc., implican un riesgo de contaminación importante, en algunos casos de difícil eliminación en plantas potabilizadoras tradicionales.

La calidad ha ido decreciendo año tras año, aumentando la dificultad para su potabilización, tanto por la disminución de calidad del agua bruta, como por las circunstancias derivadas del descubrimiento de las sustancias cancerígenas acumulativas que se forman por la descomposición de la materia orgánica al contacto con el cloro.

En vista de estos problemas en la calidad del agua del Canal Imperial y del río Ebro, la mezcla de éstas con la proveniente del embalse de Yesa significó un gran salto en la calidad del agua de consumo humano en la ciudad de Zaragoza. En base al índice de calidad simplificado (Jornada técnica: Control de Calidad de Aguas, Febrero 2010) se comprueba que la calidad del agua de Yesa es la mejor de todas con gran diferencia respecto al resto. Este índice determina la calidad de un agua englobando los siguientes parámetros: temperatura, O<sub>2</sub> disuelto, turbidez, sólidos en suspensión, carbono orgánico disuelto (COD) y conductividad.

**Tabla 1. Fuente de abastecimiento y calidad del agua que alimenta la ETAP de Casablanca**

	Índice de Calidad Simplificado	Significación del índice
Canal Imperial	60-75	Inaceptable
Elevación del Río Ebro	50-75	Problemática
Embalse de Yesa	90-95	Excelente

En definitiva la mejora de la calidad del agua captada por la ETAP repercute directamente en el agua de consumo humano, disminuyendo de este modo los requerimientos exigidos en la potabilización establecidos en el **RD 140/2003** que establece los criterios sanitarios de la misma.

## 2.2 Legislación aplicable

La **Directiva Comunitaria 2000/60/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Esta Directiva deroga la **Directiva Comunitaria 75/440/CE**, de 16 Junio, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los estados miembros, el 22 de diciembre de 2007.

La **Directiva Comunitaria 98/83/CE** del Consejo, de 3 de noviembre, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, exige la incorporación del **RD 140/2003** al derecho interno español con la elaboración de un nuevo texto que recoja las nuevas especificaciones de carácter científico y técnico, y posibiliten un marco legal más acorde, tanto con las necesidades actuales, como con los avances y progresos de los últimos años en lo que a las aguas de consumo humano se refiere, estableciendo las medidas sanitarias y de control necesarias para la protección de la salud de los consumidores, siendo éste el objeto principal de esta disposición.

El **Real Decreto 140/2003**, de 7 de Febrero, establece los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Este decreto tiene por objeto establecer los criterios sanitarios que deben cumplir las aguas de consumo humano y las instalaciones que permiten su suministro desde la captación hasta el grifo del consumidor y el control de éstas, garantizando su salubridad, calidad y limpieza, con el fin de proteger la salud de las personas de los efectos adversos derivados de cualquier tipo de contaminación de las aguas.

## 2.3 Procesos de potabilización

Una estación de tratamiento de agua potable (ETAP) tiene por objeto transformar el agua captada de los ríos o acuíferos, con calidad no apta para el consumo humano, en agua de calidad óptima y por tanto carente de elementos perjudiciales para la salud. Para ello es necesario llevar a cabo la eliminación de microorganismos patógenos (desinfección) y la de contaminantes nocivos (oxidación).

En función de la calidad del agua bruta que alimenta la ETAP se requiere de una serie de operaciones más o menos numerosas. No se define un tratamiento único de potabilización y por lo tanto, será considerada un agua apta para el consumo humano cuando, tras llevar a cabo un tratamiento de potabilización, cumpla los criterios sanitarios establecidos en la normativa (**RD 140/2003**).

### ETAP de Zaragoza

La planta de potabilización de agua de Casablanca trata el agua que se consume en toda la ciudad más Utebo, con la excepción del pequeño barrio de Villarrapa, que cuenta con una propia. La primera fase de su construcción finalizó en el año 1965, completada por una segunda fase en 1969. En 1989 se terminó la tercera fase, que permite una capacidad de tratamiento de  $6 \text{ m}^3/\text{s}$ , casi el doble del consumo de la ciudad.

**Línea de Tratamiento:**

El proceso de potabilización comprende las siguientes fases:

**Desbaste:** Mediante reja de eliminación de sólidos de 3,5 x 5 m (distancia entre barrotes de 100 mm) y losa deflectora de hormigón que impide la entrada de material flotante. A continuación, dos rejas auto-limpiantes, con un paso entre barrotes de 20 mm que permiten la eliminación de hojas de árboles.

**Precloración y Afino:** En la cabecera del tratamiento se añade cloro en forma de hipoclorito, como oxidante de materia orgánica. El afino se realiza mediante la adición de carbón activo en polvo, esta fase tiene como fin la mejora de las características organolépticas (olor y sabor) del agua potable, mediante la adsorción de la materia orgánica en el carbón activo.

**Coagulación, Floculación, Decantación y oxidación intermedia:** Estos procesos se ejecutan en 11 decantadores “Accelerator” de recirculación de fangos, de 28 m de diámetro y 6,5 m de altura. El sulfato de alúmina se utiliza como agente coagulante de las materias en suspensión y turbiedad de origen coloidal. Como floculante se utiliza normalmente polielectrolito débilmente aniónico, dosificado a la entrada de los decantadores. Con este sistema se obtiene una elevada concentración de fangos, lo que permite altos rendimientos en la separación de impurezas. La oxidación intermedia se realiza con hipoclorito. El exceso de fangos se purga de forma intermitente y automática. Al final de estos procesos, se han eliminado virus, bacterias, el 99% de la materia en suspensión, el 90% de turbiedad coloidal y el 60% de la materia orgánica.

**Filtración sobre arena silícea y carbón activo granular:** Existen 16 filtros de arena a través de los cuales se filtra el agua decantada a través de un lecho de 60 cm de altura y granulometría de 0,7 mm. También existen en fase de implantación 18 filtros de carbono activo granular para este mismo fin. La recogida del agua filtrada se efectúa mediante toberas colectoras, de 0,2 mm de paso de ranuras, roscadas sobre un falso fondo. El lavado de los filtros se realiza mediante agua y aire a contracorriente, en fases separadas. La filtración es del tipo de nivel constante, mediante reguladores de nivel en lazo de control con el actuador de las válvulas de regulación de caudal a la salida de cada filtro.

**Bombea a depósitos:** Para regular la demanda se dispone en la propia planta de tratamiento de unos depósitos de agua tratada, de una capacidad de 180.000 m<sup>3</sup> cuya cota de altura máxima es 8,5 metros superior a la del agua filtrada. La elevación se realiza mediante 6 grupos motobomba de 180 CV y 1m<sup>3</sup>/s y 2 grupos de 100 CV y 0,5 m<sup>3</sup>/s.

**Desinfección final:** Para asegurar la potabilidad tanto del agua almacenada en los depósitos como la de la red municipal, se dosificaba hasta 1999 cloro gas, a partir de esa fecha hasta la actualidad se dosifica hipoclorito sódico (NaClO), lo que elimina el riesgo del uso del cloro gas, de forma que exista siempre un contenido en cloro residual en el agua dentro del rango 0,5-1,6 ppm. En varios depósitos y estaciones elevadoras secundarias se refuerzan las concentraciones mediante hipoclorito sódico y bombas dosificadoras automáticas.

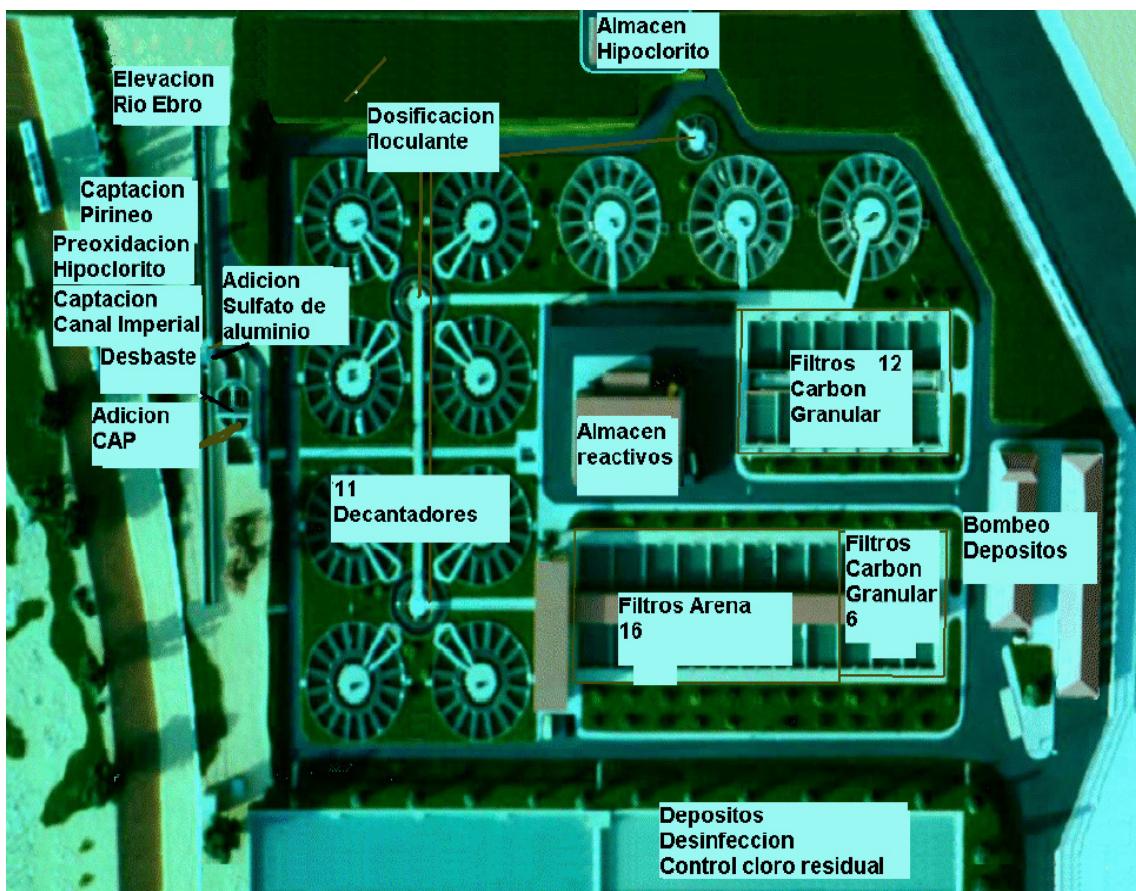


Figura 2. Vista en planta de la estación potabilizadora de Casablanca

### 3 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Los POAs son procesos que implican la formación de especies reactivas del oxígeno (ROS), altamente reactivas y de ataque poco selectivo capaces de mineralizar los contaminantes sin producir en un principio ningún tipo de subproducto. Las principales ROS que se generan en estos procesos se pueden dividir en dos grupos: ROS primarias, formadas por los radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\cdot}$ ) y los radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot\cdot}$ ), y las ROS secundarias, formadas por los radicales hidroperóxido ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ), ozónido ( $\text{HO}_3^{\cdot}/\text{O}_3^{\cdot\cdot}$ ) y el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2$ ).

#### 3.1 Procesos de ozonización

##### 3.1.1 El ozono

Debido a su elevado potencial redox el ozono es un oxidante químico muy potente, propiedad que puede ser utilizada para la degradación de compuestos contaminantes o para la desinfección del agua. La comparación de potenciales redox con otros agentes oxidantes muestra que el ozono es el que mayor potencial redox tiene, sólo por debajo del flúor.

Tabla 2. Potencial redox de algunos agentes oxidantes

Compuesto	Pot. Redox (V)
$\text{F}_2$	2,85
$\text{O}_3$	<b>2,07</b>
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,76
$\text{MnO}_4^-$	1,68
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{ClO}_2$	0,95

Su gran poder oxidante y desinfectante junto con que requiere una menor concentración y tiempo de contacto con respecto a otros agentes como el cloro y sus derivados o el hecho de que no varía el pH del agua convierten al ozono en una especie de gran interés para su implantación en las potabilizadoras de todo el mundo. Sin embargo, a pesar del conocimiento para su implantación desde hace años, la primera planta de tratamiento con ozono se instaló en Niza (Francia) en 1906 (planta Bon Voyage), su uso sigue sin estar muy extendido a nivel mundial.

Esto se debe principalmente a los grandes costes tanto de instalación como de generación. El ozono debido a su inestabilidad (se descompone en un corto periodo de tiempo en oxígeno molecular) debe generarse *in situ* dentro de la propia planta potabilizadora y para generarlo se requiere de un consumo energético que supone un gasto económico añadido. Además su corta vida impide su almacenamiento y distribución.

No obstante, esta situación está cambiando paulatinamente, en gran medida por la cada vez más exigente legislación de la Unión Europea. En el caso de España el **RD 140/2003**, que se enmarca dentro de la **Directiva Comunitaria 98/83/CE** relativa a la calidad del agua para consumo humano, establece un límite máximo de THM totales de 100 µg/l desde 2009. Dado que los actuales agentes oxidantes y desinfectantes que están basados en el cloro generan una cantidad considerable de THM que en muchos casos excede la normativa legal, el ozono se empieza a plantear como una opción cada vez más tangible.

### 3.1.2 Reactividad del ozono

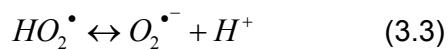
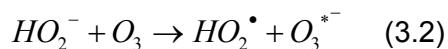
En disolución acuosa, el ozono puede reaccionar con varios sustratos (M) de dos maneras distintas:

- Mecanismo directo o molecular: reacción directa entre el ozono molecular y el sustrato.
- Mecanismo indirecto o radicalario: reacción indirecta a través de especies radicales a partir de la descomposición del ozono en el agua.

Las reacciones por vía molecular son procesos más selectivos donde el ozono molecular puede actuar principalmente como dipolo (cicloadición de Criegee sobre especies insaturadas) o como agente electrófilo (sustitución electrófila aromática en sitios de alta densidad electrónica, sobre todo en anillos). Los principales sustratos que reaccionan con el ozono según esta vía son hidrocarburos insaturados e hidrocarburos aromáticos activados con grupos electrón-donadores (OH, NH<sub>2</sub>).

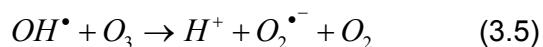
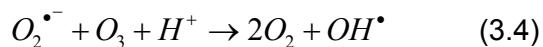
A través de la vía radicalaria se suceden reacciones en las cuales las especies reaccionantes son radicales generados en la descomposición del ozono, principalmente el radical hidroxilo. Estas reacciones son muy rápidas y poco selectivas. Los típicos sustratos que reaccionan con el ozono según esta vía son hidrocarburos saturados y derivados halogenados, ácidos alifáticos, aldehídos, cetonas e hidrocarburos aromáticos desactivados con grupos electrón-atractores. Este mecanismo se desarrolla en tres etapas que se describen a continuación.

**Etapa de iniciación:**



Los iniciadores son compuestos capaces de inducir la formación del ión superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) a partir de una molécula de ozono. Estos compuestos pueden ser inorgánicos como iones hidroxilo ( $OH^-$ ), radicales hidroperóxido ( $HO_2^\bullet$ ) y algunos cationes, o bien compuestos orgánicos como el ácido gioxálico, ácido fórmico o sustancias húmicas.

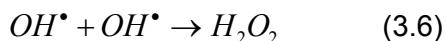
**Etapa de propagación:**



Los promotores o propagadores de las reacciones en cadena por radicales son todas las moléculas orgánicas e inorgánicas capaces de regenerar el ión superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) a partir de un radical hidroxilo ( $OH^\bullet$ ). Los promotores orgánicos más comunes son los compuestos que incluyen grupos arilo, ácido fórmico, ácido gioxálico, alcoholes primarios y ácidos húmicos.

### **Etapa de terminación:**

Son todas las reacciones que conducen a una ruptura de la cadena de reacciones. Entre ellas destacan las siguientes reacciones:



Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ) sin regenerar el anión superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ). Los inhibidores más comunes son los iones carbonato y bicarbonato, los grupos alquilo, alcoholes terciarios y sustancias húmicas.

### **3.1.3 Aplicación del ozono en el tratamiento de agua**

El ozono dentro de una potabilizadora tiene dos funciones principales que son la oxidación y la desinfección. Sin embargo, se pueden establecer diferentes configuraciones en la aplicación del ozono dentro de la secuencia de una potabilizadora. El ozono puede usarse tanto en la preoxidación como en la oxidación intermedia, así como en la desinfección final.

Si se usa ozono durante la etapa de preoxidación se obtienen una serie de ventajas respecto al uso de cloro y sus derivados. El uso de ozono evita la aparición de THM desde el inicio del proceso de potabilización y elimina sus precursores, las sustancias húmicas, de tal manera, que en la etapa de desinfección final cuando se añade cloro o cualquier compuesto clorado para que este actúe como desinfectante residual en la red de distribución del agua potable, los THM generados son mucho menores. Además el ozono forma subproductos oxigenados de bajo peso molecular que son más fácilmente biodegradables, polares e hidrofílicos que sus precursores y esto favorece su eliminación, durante las etapas de coagulación y filtración de la ETAP.

Se ha demostrado que el ozono resulta beneficioso como etapa previa a una coagulación-flocculación dando lugar a una mejor flocculación y decantación, reducción de la dosis de coagulante, menor pérdida de carga en los filtros y menor turbidez. Y esto se debe en gran medida a que la ozonización reduce drásticamente la concentración de sólidos en suspensión presentes en el agua.

La preoxidación con ozono también favorece la precipitación de Fe y Mn en sus formas oxidadas. Además al ser un agente desinfectante elimina parte de los microorganismos patógenos existentes en el agua en ésta primera etapa en lo que sería una desinfección primaria.

Al final de la secuencia el tratamiento con ozono se usa exclusivamente para la desinfección ante la ausencia práctica de contaminantes orgánicos e inorgánicos y de NOM.

### 3.1.4 Oxidación

El ozono puede usarse para la oxidación de la materia orgánica (algunos de sus compuestos confieren olor y sabor al agua) y de la materia inorgánica. El ozono reacciona con la materia orgánica disuelta en el agua por los dos mecanismos de oxidación mencionados anteriormente: molecular y radicalario.

La reacción directa del ozono con los hidrocarburos insaturados transcurre a través de la ozonólisis. En ella se produce la ruptura del doble enlace carbono-carbono por la acción del ozono. Esta reacción se lleva a cabo en dos etapas, la primera es la adición de ozono al doble enlace para formar un ozónido, y la segunda, la hidrólisis de éste para dar los productos de escisión: aldehídos y cetonas.

Mediante la cicloadicción de Criegee se consigue formar un ozónido primario inestable, molozónido, entre un hidrocarburo insaturado y una molécula de ozono (Figura 3). Este compuesto intermedio se descompone espontáneamente en un óxido de carbonilo y un compuesto carbonílico los cuales a su vez se recombinan para dar un ozónido a través de una cicloadición dipolar (1,3). Los dos átomos de carbono que formaban el doble enlace original se encuentran unidos por el ozónido por un puente peróxido y un puente oxígeno.

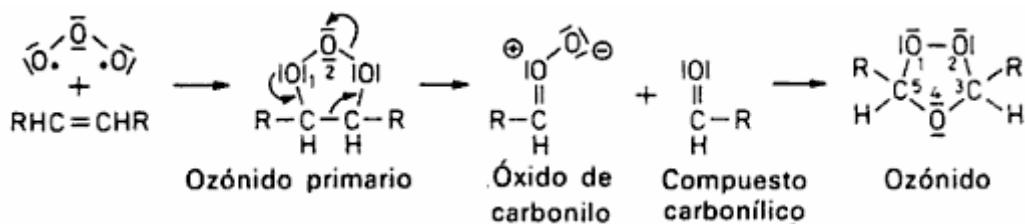


Figura 3. Cicloadicción de Criegee y formación del ozónido

Tras esto, el ozónido se hidroliza rompiéndose los enlaces puente y formándose aldehídos y cetonas, los cuales son productos más fácilmente oxidables que los hidrocarburos de partida (Figura 4). Como subproducto de la reacción se genera peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ).

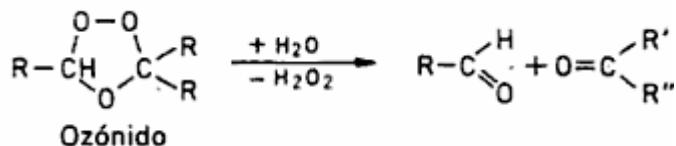


Figura 4. Hidrólisis del ozónido

La reacción directa sobre los compuestos aromáticos complejos, principales componentes de la NOM del agua, es altamente selectiva y depende de la naturaleza de los sustituyentes y de su posición en el anillo aromático.

El ataque electrofílico del ozono lleva a la apertura del anillo aromático. El primer paso consiste en la hidroxilación de dicho anillo en el que uno de los hidrógenos del anillo es sustituido por un grupo hidroxilo (OH), propiciando así la apertura del anillo. Durante este paso, el consumo de ozono es significativo. El siguiente paso es mucho más lento, consume menos ozono y tiene lugar la oxidación de los compuestos alifáticos insaturados, del tipo aldehído y ácidos, producidos por la apertura del anillo aromático en la etapa anterior. En el último paso se produce la oxidación de los compuestos oxigenados saturados que son degradados muy lentamente por el ozono.

En la reacción indirecta se produce la descomposición del ozono generando radicales. Gran parte del ozono es convertido a radicales hidroxilo ( $OH\cdot$ ), que es un oxidante más reactivo pero menos selectivo que el ozono, cuyo potencial de oxidación es de 2,8 V. Estos radicales actúan sobre los compuestos orgánicos por captación del radical hidrógeno ( $H\cdot$ ), por adición del radical hidroxilo a un doble enlace, y mediante reacciones de transferencia de electrones. Los radicales resultantes se añaden fácilmente a la molécula de oxígeno y forman radicales peróxidos. Estos radicales se desproporcionan o se combinan mutuamente, formando intermedios que siguen reaccionando formando peróxidos, aldehídos, ácidos y peróxido de hidrógeno.

El ozono es un oxidante muy efectivo para especies inorgánicas reducidas como  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc. Por otro lado, hay estudios que demuestran la eficacia del ozono en la eliminación del arsénico del agua.

### 3.1.5 Desinfección

El ozono es un excelente agente desinfectante para la eliminación o inactivación de bacterias, virus y protozoos, mucho mejor que los desinfectantes basados en el cloro. Su principal limitación es su inestabilidad en agua, por lo que no puede usarse como desinfectante residual en la red de distribución; sin embargo, sí es efectivo como desinfectante primario en las plantas de tratamiento de agua controlando su velocidad de descomposición según las características del agua a tratar, como el pH, la presencia de contaminantes inorgánicos y orgánicos que originen una demanda adicional de ozono.

El ozono es muy efectivo frente a las bacterias, sobre todo frente a las Gram-negativas como la *Escherichia Coli*; sin embargo, los organismos Gram-positivos, tales como los Enterococos, presentan una mayor resistencia frente al ozono.

Un gran problema que se presenta durante la desinfección es la formación de subproductos de la desinfección (DBP). Se entiende como DBP a todos aquellos compuestos químicos que se generan como consecuencia del tratamiento de desinfección del agua, en especial por la adición de reactivos oxidantes; por lo tanto, son productos que originalmente no están presentes en el agua bruta. Su origen procede de la reacción de los reactivos oxidantes con los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua bruta, dependiendo su formación de distintos parámetros como el tipo de desinfectante utilizado, la concentración de materia orgánica en el agua, la presencia de halogenuros (principalmente bromuro), el pH, la dosis de desinfectante, el tiempo de contacto, etc.

Los DBP deben ser eliminados ya que influyen negativamente sobre la calidad del agua afectando principalmente a sus características organolépticas (olor, sabor) y al incremento de su toxicidad.

La cloración como etapa de desinfección de las aguas destinadas a consumo humano origina la formación de trihalometanos (THM) y otros subproductos de la desinfección (DBP). Debido al potencial carcinogénico y mutagénico de los THM (cloroformo, bromodíclorometano, dibromoclorometano y bromoformo), la **Directiva Comunitaria 98/83/CE** relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano fija el máximo nivel permitido para el total de THM (suma de las concentraciones individuales de las cuatro especies) en 100 µg/l, indicando que cuando sea posible y sin que afecte a la desinfección, los Estados miembros deberán procurar obtener un valor más bajo.

Los principales compuestos orgánicos precursores de THM en aguas naturales son las sustancias húmicas (ácidos fúlvicos y húmicos) que representan aproximadamente el 50% de la materia orgánica natural (NOM).

La utilización del ozono en las plantas potabilizadoras como desinfectante alternativo al cloro presenta una clara ventaja ya que no genera THM ni otros subproductos clorados. No obstante, el ozono genera otros subproductos de la desinfección, como aldehídos, ácidos carboxílicos y algunos subproductos bromados como el bromato si el agua bruta contiene cantidades apreciables de ión bromuro. Estos subproductos generados por el ozono se presentan generalmente en menor concentración y son menos tóxicos que los producidos por el cloro.

Por contra, como se ha comentado anteriormente, el ozono tiene el inconveniente de que no presenta un “efecto residual desinfectante”, es decir, su efecto no permanece durante todo el recorrido del agua a lo largo de la red de distribución debido a su inestabilidad en solución acuosa, los valores para la vida media del ozono en agua destilada varían entre 20-30 minutos.

Por lo tanto, aunque se emplee ozono como desinfectante, es siempre necesario añadir al final de la secuencia de tratamiento otro desinfectante que tenga “efecto residual”, habitualmente cloro u otro derivado clorado como el hipoclorito de sodio. Esta necesidad está contemplada como obligatoria por la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de la calidad de las aguas potables vigente en España.

Sin embargo, la ventaja de usar ozono como desinfectante principal en las plantas potabilizadoras es que la cantidad total de cloro que se suministra al agua es sensiblemente menor, solamente se dosifica una pequeña cantidad de cloro para que tenga efecto residual, por lo que la cantidad de THM final que se forman es mucho menor que en el caso de usar cloro como único desinfectante.

### 3.1.6 Ozonización catalítica

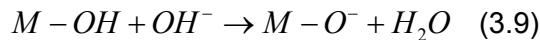
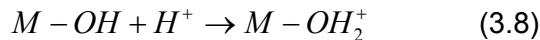
En la ozonización catalítica de un agua natural se producen dos efectos simultáneamente, la ozonización en el medio acuoso de los compuestos disueltos mediante un mecanismo directo del ozono molecular y un mecanismo indirecto de las especies radicalarias formadas en la descomposición del ozono y la ozonización en la superficie del catalizador de los compuestos orgánicos.

En los procesos de ozonización catalítica heterogénea se postula un mecanismo donde los fenómenos superficiales son importantes. El mecanismo tiene lugar mediante tres acciones, primero la adsorción simultánea del ozono y la materia orgánica o los subproductos de ozonización en la superficie del catalizador, segundo la descomposición del ozono en los puntos metálicos, produciendo especies radicalarias más reactivas que el propio ozono y tercero la oxidación de la materia orgánica adsorbida. La adsorción de compuestos orgánicos en la superficie del catalizador hace aumentar sus posiciones nucleofílicas y esto favorece el ataque del ozono también adsorbido. La afinidad de los productos finales de la oxidación hacia el catalizador disminuye y son desorvidos del catalizador.

La reacción directa del ozono molecular sobre los ácidos húmicos disueltos en el agua forma  $H_2O_2$  el cual se descompone en la superficie del catalizador formando radicales libres que intervienen en la oxidación de los compuestos orgánicos.

El dióxido de titanio se comporta como una sustancia anfótera en medio acuoso, siendo capaz de intercambiar cationes o aniones de forma que su superficie se encontrará cargada positiva o negativamente en función del pH, lo que afecta a sus propiedades químicas en aspectos fundamentales como la posibilidad de inhibición de la reacción por competencia con especies cargadas presentes en el medio.

Los grupos hidroxilo están presentes en la superficie de todos los óxidos metálicos, por lo que dependiendo del pH de la disolución la superficie del catalizador quedará cargada positiva o negativamente según las siguientes reacciones:



El punto de carga cero es el pH al cual la carga neta de la superficie es cero y el valor para el TiO<sub>2</sub> se encuentra entre 5,6 y 6,4.

El ozono puede tratarse como una base de Lewis debido a su estructura resonante. Dada la alta densidad electrónica de uno de los átomos de oxígeno, la molécula de ozono puede presentar alta basicidad reaccionando con los centros ácidos de la superficie del catalizador con la consiguiente descomposición del ozono.

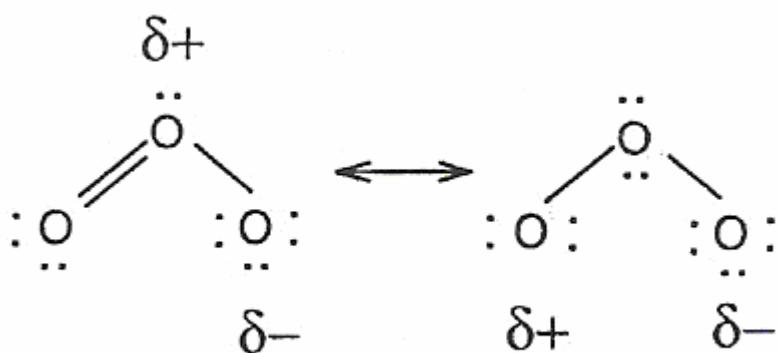


Figura 5. Estructuras resonantes del ozono

En fase acuosa, puede tener lugar la interacción del agua y otras bases fuertes de Lewis (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) que comúnmente se encuentran en el agua a tratar, por lo que la descomposición del ozono en el centro ácido del catalizador no tendría lugar, actuando como inhibidores del proceso.

Además, la ozonización catalítica se caracteriza por tener una fuerte dependencia con el pH de la disolución. La presencia de iones OH<sup>-</sup>, fuertes bases de Lewis, pueden reaccionar con los centros ácidos de Lewis de la superficie del catalizador, disminuyendo también la eficacia del proceso catalítico.

## 3.2 Procesos de fotocatálisis

Los procesos fotocatalíticos presentan numerosas ventajas en el tratamiento de agua porque se ha comprobado que producen la degradación de una gran variedad de contaminantes orgánicos tóxicos. Es posible utilizar luz solar como fuente de irradiación y además, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no son selectivos y pueden emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes.

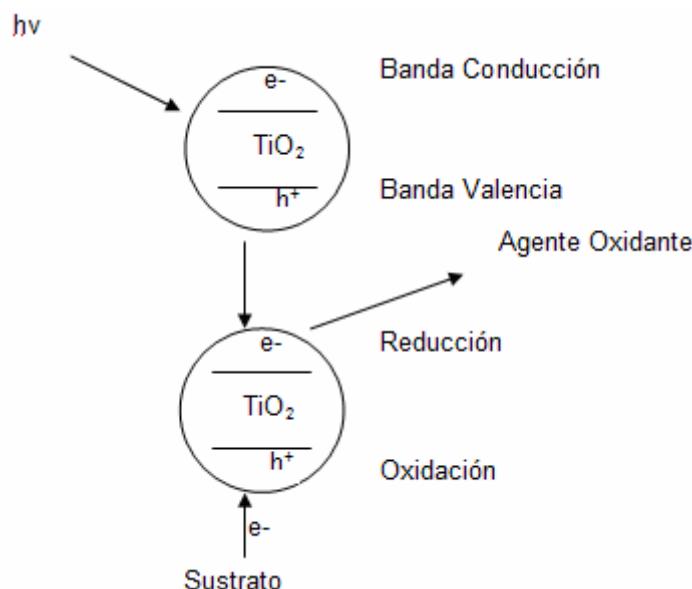
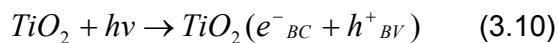
Los procesos fotocatalíticos hacen uso de un óxido metálico semiconductor como catalizador y el oxígeno como agente oxidante. Pueden llevarse a cabo de forma homogénea o heterogénea. De forma homogénea es capaz de degradar de forma eficiente compuestos orgánicos, pero su posterior separación de la matriz acuosa encarece los tratamientos. Por esta razón, se plantea su fijación sobre superficies para su implantación en forma heterogénea.

La superficie de los óxidos metálicos semiconductores proporciona un entorno en el cual es posible iniciar mediante irradiación reacciones de oxidación-reducción. Los semiconductores poseen bandas asociadas con niveles de energía espaciados entre sí. La de menor energía presenta la mayor densidad electrónica y está asociada con los enlaces covalentes entre átomos., recibiendo el nombre de banda de valencia. Por otra parte, los niveles de más alta energía se encuentran vacíos y se denominan bandas de conducción, ya que están relacionadas con esta propiedad en los materiales. La diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción define, entre otros aspectos, la sensibilidad del semiconductor a la irradiación con una cierta longitud de onda.

### Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio es un óxido semiconductor usado como catalizador. Se usa de forma heterogénea porque posee una velocidad de sedimentación que hace posible su decantación en la etapa correspondiente de potabilización. Entre sus características destacan su alta actividad catalítica, baja toxicidad, estabilidad en ambientes químicos agresivos y disponibilidad comercial. La fotoactivación del dióxido de Titanio se lleva a cabo en el UV cercano (300-370 nm).

Entre los semiconductores utilizados en fotocatálisis, el dióxido de titanio se considera particularmente práctico debido a la formación del par hueco-electrón bajo la incidencia de luz del UV cercano según la siguiente reacción:



**Figura 6. Reducción redox fotoinducida sobre la superficie de  $TiO_2$**

La fotoexcitación con una energía igual o mayor que la del espacio entre las bandas promueve un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), creando un hueco ( $h^+$ ) deficiente de electrones. Si un hueco fotogenerado alcanza la superficie del semiconductor puede reaccionar con un sustrato adsorbido a través de la transferencia electrónica interfacial. Por tanto, un agente reductor puede oxidarse al transferir un electrón al hueco fotogenerado en la superficie, y un oxidante adsorbido puede reducirse al aceptar un electrón de la superficie.

Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es reductor.

## 4 Procedimiento experimental

### 4.1 Toma de muestra y características

Para este proyecto se ha analizado la composición fisicoquímica y microbiológica del agua del Canal Imperial.

Se tomo un volumen total de muestra de 40 l. Dicha agua se tomo en el tramo del Canal Imperial que corta con la Avenida de Valencia, ciudad de Zaragoza, a la altura de la Cooperativa de Autotaxis. El agua fue captada en una zona intermedia del ancho de canal con la intención de recoger una muestra lo más representativa posible del mismo y con ello evitar la recogida de agua en cualquiera de sus bordes cuyas aguas son más remansas. El agua es recogida en botellas de 5 l de capacidad las cuales son posteriormente guardadas en los congeladores habilitados en la Universidad de Zaragoza (Facultad de Ciencias).

Una vez que se decide iniciar los ensayos con el agua ésta se debe descongelar previamente para lo cual la botella se deja permanecer en el interior de una nevera durante un tiempo aproximado de dos días con el fin de asegurarse de que la totalidad de la misma se encuentre, expirado este tiempo, en estado líquido para poder realizar los ensayos.

Se han analizado algunos de los parámetros presentes en el **Anexo I del RD 140/2003** y algunos más que se han considerado interesantes antes y después de cada tratamiento. Dichos parámetros son los que aparecen en las tablas 3, 4 y 5 con sus correspondientes unidades de medida, los cuales se han clasificado en parámetros físicos, químicos y microbiológicos. En la tabla 5 se muestran los 44 plaguicidas analizados clasificados dentro de los grupos a los que pertenecen. Además en la tabla 6 se muestran los parámetros microbiológicos analizados.

**Tabla 3. Parámetros físicos analizados**

<b>PARÁMETROS FÍSICOS</b>
Color aparente (PCU)
Color verdadero (PCU)
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
pH
Sólidos en suspensión (mg/l)
Turbidez (FTU)

**Tabla 4. Parámetros químicos generales analizados**

<b>PARÁMETROS QUÍMICOS</b>
<b>Parámetros Generales</b>
Alcalinidad (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
Amonio (mgN-NH <sub>3</sub> /l)
COD (mgC/l)
Cianuro (mg/L)
Cloruros (mg/l)
Demanda de Cloro (mg/l)
Dureza Calcio (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
Dureza Magnesio (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
Dureza Total (mgCaCO <sub>3</sub> /l)
Fluoruros (mg/l)
Fósforo (mg/l)
Fosfatos (mg/l)
Hierro ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
Nitratos (mg/l)
Oxígeno disuelto (mg/l)
Ozono (mg/l)
Peróxido de hidrógeno (mg/l)
Sulfatos (mg/l)
Toxicidad (% inhibición)

Tabla 5. Listado de plaguicidas analizado

Grupo	Plaguicida
<i>Triazinas</i>	Simazina
	Atrazina
	Propazina
	Terbutilazina
	Prometon
	Ametrina
	Prometrina
	Terbutrina
	Desetilatrazina
<i>Organofosforados</i>	Paration metil
	Paration etil
	Clorpirifos
	Clorfenvinfos
	Dimetoato
<i>HCHs</i>	α-HCH
	β-HCH
	γ-HCH
	δ-HCH
<i>HCB</i>	Hexaclorobenceno
<i>Heptacloros</i>	Heptacloro
	Heptacloro epoxi A
	Heptacloro epoxi B
<i>Endosulfanes</i>	α-endosulfan
	Endosulfan sulfato
<i>Drines</i>	Endrin
	Dieldrin
	Isodrin
	Aldrin
<i>DDTs</i>	pp'-DDD
	op'-DDE
	op'-DDT
	pp'-DDT
<i>Anilinas</i>	3,4-dicloroanilina
	4-isopropilanilina
<i>Ureas</i>	Isoproturon
	Diuron
<i>Carbamato</i>	Molinato
<i>Nitroderivado</i>	Trifluralina
<i>Anilidas</i>	Alacloro
	Metolacloro
	Metoxicloro
<i>Clorofenoles</i>	Tetradifon
	Dicofol
<i>Bifenilclorado</i>	4,4'-diclorobenzofenona

**Tabla 6. Parámetros microbiológicos**

PARÁMETROS MICROBIOLÓGICOS
Escherichia Coli (UFC/100 ml)
Enterococos (UFC/100 ml)

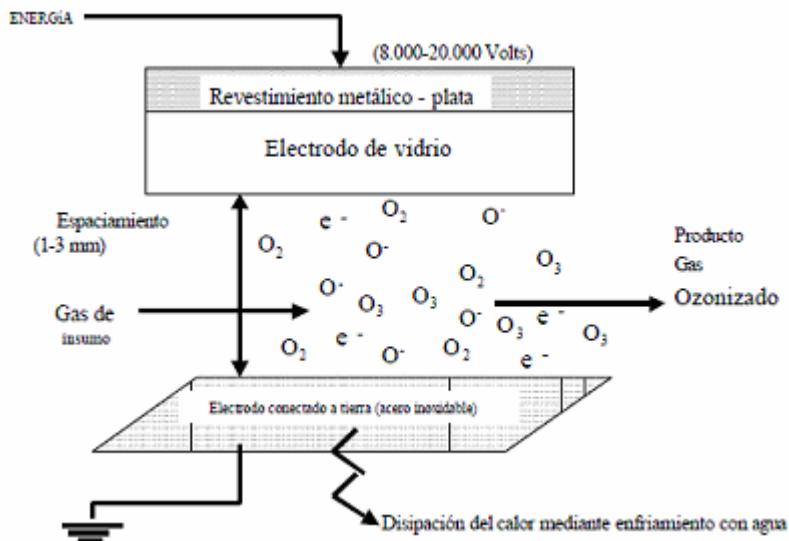
**UFC:** Unidad Formadora de Colonias

## 4.2 Experimentos basados en el ozono

El equipo utilizado para la generación de ozono es un ozonizador de descarga en corona (**FISCHER, modelo 500**). El ozonizador contiene dos electrodos concéntricos entre los que se establece un alto voltaje mientras fluye una corriente de oxígeno puro. En la descarga se genera oxígeno atómico que al combinarse con el oxígeno molecular genera una molécula de ozono.

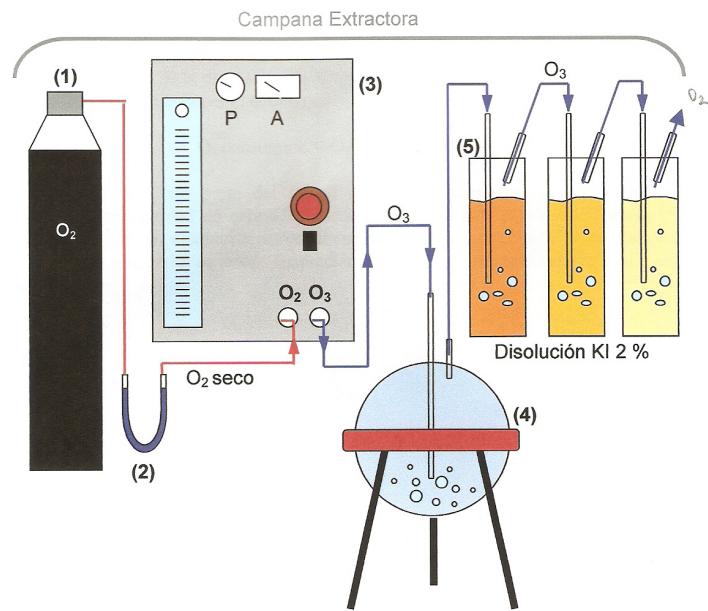


**Figura 7. Ozonizador de descarga FISCHER, modelo 500**



**Figura 8. Generación de ozono**

El oxígeno es aportado desde una botella de O<sub>2</sub> que se conecta directamente al ozonizador por lo que el aporte de gas se debe ajustar mediante la válvula reductora de presión hasta 1 bar como máximo. La generación de ozono aumenta con el caudal de oxígeno introducido, por lo que el flujo de oxígeno que entra al ozonizador se regula con la válvula acoplada al rotámetro situado en el frontal del equipo.



**Figura 9. Esquema de la instalación para el tratamiento de muestras**

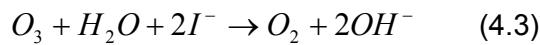
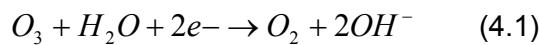
Entre la botella de gas y el ozonizador se coloca un lecho de sílica gel que debido a sus propiedades higroscópicas elimina la humedad de la corriente de  $O_2$  antes de entrar en el ozonizador, ya que el gas de entrada siempre debe estar seco.

Una vez accionado el interruptor principal transcurren unos breves segundos hasta que el amperímetro muestra la subida de corriente que indica que ha comenzado la ozonización.

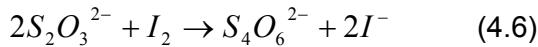
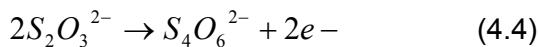
El ozonizador se conecta a un reactor cerrado de vidrio y el ozono se transfiere a la muestra por la parte superior del reactor a través de un difusor poroso ( $O_3$  introducido). La transferencia del ozono al agua produce un burbujeo que proporciona agitación a la muestra favoreciendo el contacto ozono-agua.

No todo el ozono producido llega a consumirse en la reacción ya que parte queda en la fase gaseosa en la zona superior del reactor. Este ozono debe ser destruido ( $O_3$  no consumido) por lo que se colocan dos borboteadotes en serie al reactor que contienen una disolución de KI al 2% en peso. El ozono reacciona con el KI reduciéndose a oxígeno y liberándose a la atmósfera. El experimento debe llevarse a cabo en una campana extractora ya que el ozono es un elemento tóxico. La cantidad de  $O_3$  no consumida se calcula por un método volumétrico con tiosulfato sódico.

El yodo generado corresponde estequiométricamente con la cantidad de ozono generada ya que conforme el  $O_3$  alcanza la disolución de KI, el  $O_3$  se reduce a  $O_2$  y a su vez el yoduro se oxida a yodo:



La valoración del yodo se realiza con tiosulfato sódico,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , (0,5 N) y almidón como indicador, según las siguientes reacciones:



Se toma una alícuota de 100 ml de cada borboteador y se les añade 1 ml de HCl 1 N ya que se requiere medio ácido para la valoración. Se comienza a valorar con tiosulfato sódico hasta que el color pardo rojizo que aparece como consecuencia del  $\text{I}_2$  formado se torne amarillo pálido. En este momento se añade el indicador de almidón, puesto que si se añade a la muestra inicial, cuando la cantidad de yodo es muy superior, se forma un complejo que impide valorar correctamente. Al añadir el almidón aparece un color morado que vira a incoloro al continuar con la valoración como consecuencia de alcanzar el punto de equivalencia.

El ozono generado, en mg/h, se calcula según la siguiente expresión:

$$mg\text{O}_3/h = V \cdot N \cdot \left( \frac{250}{V'} \right) \cdot 24 \cdot \left( \frac{60}{t} \right) \quad (4.7)$$

Donde:

V: Volumen total de tiosulfato sódico consumido (agente valorante) en ml

N: Normalidad de la disolución de tiosulfato sódico

V': Volumen de KI tomado para la valoración, en ml

T: Tiempo de funcionamiento del ozonizador, en minutos

Peso equivalente del ozono = 24

Así mismo se mide el ozono residual disuelto en el agua mediante un test colorimétrico (Merck) asociado a un espectrofotómetro UV/VIS (Thermospectronic, helios) a 600 nm de longitud de onda.

Por lo tanto, el  $O_3$  consumido por la muestra será el  $O_3$  introducido menos la suma del  $O_3$  que no se haya consumido y el  $O_3$  residual disuelto. La cantidad de  $O_3$  residual es tan pequeña que se considera despreciable frente al  $O_3$  no consumido. De tal manera, que el  $O_3$  no consumido se determina sumando la contribución de los dos borboteadores con la disolución de KI al 2%.

El agente valorante, tiosulfato sódico, al no ser patrón primario, se debe estandarizar con dicromato potásico ( $K_2Cr_2O_7$ ) para determinar exactamente su concentración. Para ello se toman 80 ml de  $H_2O$  destilada a la que se añaden 1 ml de HCl (37% en peso), una punta de espátula de KI y 10 ml de  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N. Esta mezcla debe permanecer 6 minutos en oscuridad antes de ser valorada con la disolución de tiosulfato sódico que se va a estandarizar. Igualmente, se valora hasta que el color pardo rojizo pasa a amarillo y tras la adición del almidón se valora hasta la desaparición del color morado. Por tanto, la normalidad real del tiosulfato sódico es:

$$N(Na_2S_2O_3) = \frac{1}{ml\ Na_2S_2O_3} \quad (4.8)$$

## 4.2.1 Calibración del Ozonizador

### 4.2.1.1 Procedimiento para la Calibración

La calibración consiste en determinar la cantidad de ozono que se produce por unidad de oxígeno introducida.

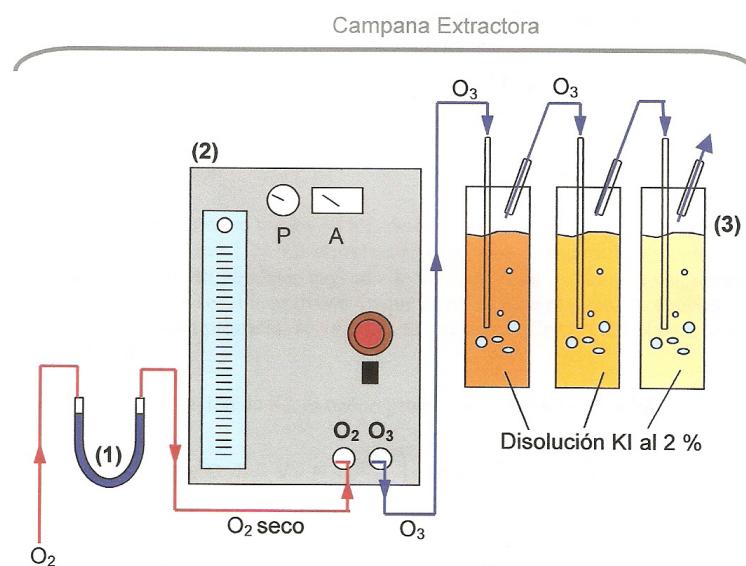


Figura 10. Esquema de la instalación utilizada para la calibración del equipo

La instalación usada en la calibración contiene los mismos elementos que se utilizan con el tratamiento de muestras con la excepción de que en este caso el reactor es sustituido por otro borboteador que también contiene disolución de KI al 2%. Con lo que se tienen tres borboteadores en serie a la salida del ozonizador, cada uno con un volumen diferente de disolución de KI al 2%. El primero de ellos, que está en contacto directo con el caudal de ozono, contiene 125 ml de disolución mientras que los otros dos contienen 200 y 250 ml respectivamente.

### 4.2.1.2 Ensayos de Calibrado

Los ensayos de calibrado se realizan con un caudal de oxígeno de 50 l/h, una potencia de ozonización de 1,5 y una presión de oxígeno de 0,4 bar. Se decide trabajar con este caudal de oxígeno porque la dosis aportada, 3 mg/h de O<sub>3</sub>, es baja. El tiempo del experimento es mayor en comparación a un caudal mayor, pero con ello se evitan posibles errores de operación.

Se toman diez intervalos de tiempo y se calcula la masa de O<sub>3</sub> producida en cada tiempo utilizando para ello el método volumétrico con tiosulfato sódico. Para todos los ensayos sólo es necesario valorar la disolución del primer borboteador ya que en las disoluciones de KI de los dos restantes no se aprecia el color amarillo que indica que ha tenido lugar la reacción entre el KI y el ozono. Los resultados obtenidos en cada ensayo para la calibración del equipo se muestran en la tabla 7.

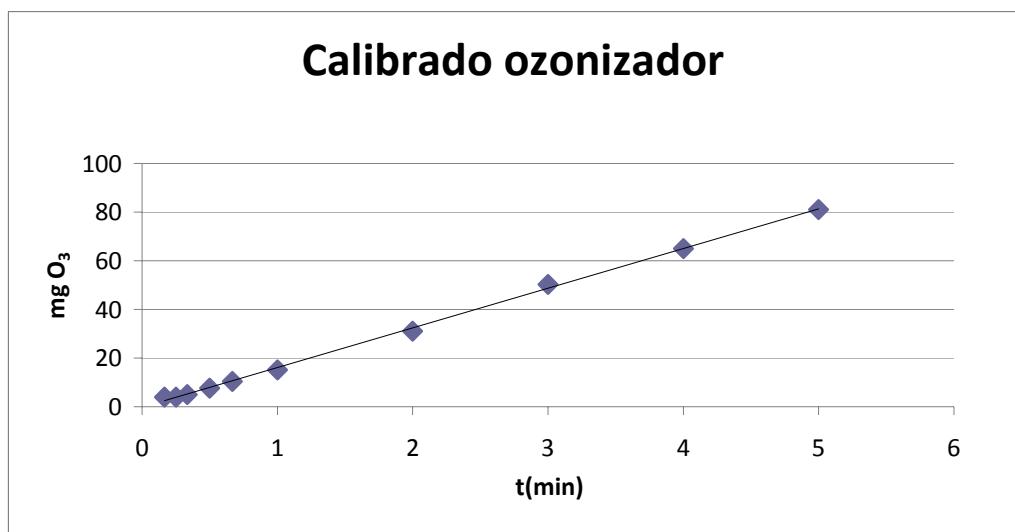
**Tabla 7. Ozono generado en los ensayos de calibración para cada tiempo**

t (min)	t (s)	V Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,027N	mgO <sub>3</sub> /h	mgO <sub>3</sub>
0,17	10	2,4	1340	3,9
0,25	15	2,4	933	3,9
0,33	20	3,1	904	5
0,5	30	4,7	914	7,6
0,67	40	6,4	933	10
1	60	9,3	904	15
2	120	19,2	933	31
3	180	31	1004	50
4	240	40,1	974	65
5	300	43,4	972	81

Los resultados obtenidos se ajustan a una recta de calibrado cuya pendiente es el caudal de O<sub>3</sub> aplicado, en mg/min:

$$m_{O_3} (\text{mgO}_3) = 16,304 \cdot t(\text{min}) - 0,2677 \quad (4.9)$$

El valor de correlación de ajuste R<sup>2</sup> = 0,999.



**Figura 11. Gráfica de la masa de ozono aplicada frente al tiempo de aplicación**

#### 4.2.2 Experimentos

El reactor utilizado para contener la muestra es de vidrio Pyrex con forma esférica y una capacidad de 2 l. En él se han realizado todas las ozonizaciones: normal, en presencia de TiO<sub>2</sub> y en presencia de TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con las concentraciones mostradas en la tabla 8.

**Tabla 8. Tratamientos con ozono seleccionados**

Tratamiento	[O <sub>3</sub> ] (mg/l)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/l)	[TiO <sub>2</sub> ] (mg/l)
O <sub>3</sub>	3	0	0
O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	3	0	1
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	3	1,5	1

En los experimentos realizados se aplica una dosis constante de dióxido de titanio igual a 1 g/l, dosis utilizada en estudios previos y determinada como óptima en las etapas de desinfección.

Por otro lado estudios anteriores revelan que concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> superiores a 1,5 mg/l no sólo no generan más radicales hidróxilo, sino que éstos se recombinan para formar peróxido de hidrógeno nuevamente. Además el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede actuar como secuestrador del radical hidroxilo, disminuyendo aun más su concentración. Es por ello que se toma esta concentración como óptima para el tratamiento O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

Todas las muestras se fortifican con dos disoluciones de plaguicidas, una contiene únicamente simazina y la otra una mezcla de plaguicidas, conteniendo un total de 44 plaguicidas entre ambas. De esta forma que se puede estudiar la acción de los tratamientos escogidos sobre dichos plaguicidas.

Para el tratamiento con  $O_3$  se emplean 1,8 l de agua bruta que se vierten al reactor. El agua del reactor se fortifica con un volumen de 90  $\mu l$  de Simazina y otros 90  $\mu l$  de una mezcla de plaguicidas para obtener una concentración de ambas en disolución de 500 ng/l. Esta concentración es constante en todos los experimentos tanto de ozonización como de fotocatálisis.

Para el tratamiento  $O_3/TiO_2$  se emplean 1,9 l de agua bruta. En este caso al usar un volumen ligeramente mayor se fortifica con 95  $\mu l$  de ambas disoluciones de plaguicidas. Por último, se pesan y añaden 1,9 g de  $TiO_2$  para lograr una concentración de 1 g/l de  $TiO_2$ .

Para el tratamiento  $O_3/TiO_2/H_2O_2$  se emplean 2 l de agua bruta, este volumen de agua se fortifica con 100  $\mu l$  de ambas disoluciones de plaguicidas, y se añaden 2 g de  $TiO_2$  para mantener la misma concentración con respecto a los experimentos anteriores. Por último, se añade 1 ml de una disolución de  $H_2O_2$  (3 g/l) para obtener una concentración de 1,5 mg/l de  $H_2O_2$ . A su vez, la disolución de  $H_2O_2$  con una concentración de 3 g/l se prepara tomando 1 ml de una disolución de  $H_2O_2$  al 30 % (m/V) que se vierte sobre un matraz aforado de 100 ml que se enrasa con agua mili-q.

La dosis de ozono utilizada en todos los experimentos de esta investigación es de 3 mg/l, dosis aplicada habitualmente en las ETAPs.

El caudal de ozono se hace pasar a través de la muestra durante un tiempo determinado en función de su volumen. De esta forma, se aplican los 3 mg/l de ozono fijados. Cuanto mayor es el volumen mayor es el tiempo necesario para aplicar la dosis. Para cada ozonización no se trata exactamente el mismo volumen con lo cual los tiempos de aplicación variaron ligeramente entre ellos. En base a la recta de calibrado los tiempos de aplicación son los que se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9. Tiempos de aplicación para los diferentes tratamientos con ozono y volúmenes**

Tratamiento	Vol. Muestra (l)	t. aplicación (s)
O <sub>3</sub>	1,8	21
O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,9	22
O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	23

Se calcula el ozono no consumido recogido en la disolución de KI contenida en los borboteadotes (O<sub>3</sub> no consumido) mediante la valoración de la misma con tiosulfato sódico. El ozono residual disuelto se mide mediante el Test de Ozono Spectroquant® (MERCK).

## 4.3 Experimentos basados en fotocatálisis

### 4.3.1 Descripción del Equipo

Como fuente de radiación artificial se utiliza una lámpara de Xenón que se encuentra ubicada dentro de una cámara solar modelo ATLAS SUNTEST CPS+/XLS+. La cámara solar posee un filtro de cuarzo con capa selectiva de reflexión que evita que llegue la radiación de infrarrojo al interior por lo que la cámara solar produce radiación entre 290-780 nm. Simulando la radiación solar, objetivo principal de la utilización de este tipo de fuente lumínica.



**Figura 12. Cámara solar ATLAS SUNTEST CPS+/XLS+**

La intensidad de radiación seleccionada es de  $500 \text{ W/m}^2$  lo que corresponde al 50% de la intensidad lumínica de la radiación solar durante el mediodía meridional.

#### 4.3.2 Tratamientos de Muestras

Se realizan dos tratamientos de fotocatálisis en los cuales se utiliza  $\text{TiO}_2$ , en uno de los cuales además se añade  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En el primero de los tratamientos se toma un volumen de agua bruta de 2 l que se vierten sobre un matraz aforado para dicho volumen. Se fortifica con 100  $\mu\text{l}$  de ambas disoluciones de plaguicidas, simazina y mezcla de plaguicidas, y se añaden 2 g de  $\text{TiO}_2$  (1 g/l). Tras agitación vigorosa del matraz durante unos segundos se vierte la mitad de su contenido sobre un vaso de precipitados de 1 l de capacidad, que hace la función de reactor, y se deposita un agitador magnético en el fondo del mismo. El vaso de precipitados es introducido al interior de la cámara solar y se mantiene agitado constantemente para simular un reactor de mezcla perfecta. El proceso fotocatalítico dura 30 min. Después se repite el proceso con el otro litro restante. El motivo de separar la muestra en dos mitades no es otro que la imposibilidad de tratar la totalidad de la misma en un mismo reactor que quepa en el interior de la cámara solar.

En el segundo de los tratamientos se toma el mismo volumen de agua bruta, con lo cual se añade el mismo volumen de las dos disoluciones de plaguicidas, 100  $\mu\text{l}$ , y la misma masa de  $\text{TiO}_2$ , 2 g. Además en este caso se vierten 2.267  $\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para obtener una concentración del mismo en disolución de 10 mM. Nuevamente se utiliza un matraz aforado de 2 l de capacidad para mezclar todas las especies contenidas. Se repite el proceso anterior para el tratamiento de la muestra, teniendo que dividir la muestra en dos partes, y se mantiene el tiempo de aplicación de la fotocatálisis en 30 min. En la figura 13 se resumen las condiciones de los dos tratamientos:

**Tabla 10. Condiciones de los tratamientos de fotocatálisis**

Tratamiento	Vol. Muestra (l)	t. aplicación (min)
UV/ $\text{TiO}_2$	2	30
UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	2	30

## 4.4 Metodología analítica

### 4.4.1 Parámetros físico-químicos

#### Aniones

La determinación de la concentración de aniones (fluoruro, cloruro, nitrato, fosfato y sulfato) se realiza según el método normalizado 4110 B. Los aniones se separan según sus afinidades relativas mediante un intercambiador de baja capacidad fuertemente aniónico con base de estireno divinilbenceno. A continuación los aniones pasan por un supresor donde se transforman en su forma ácida que se miden por conductividad y se identifican sobre la base del tiempo de retención comparado con patrones.

#### Aparatos, materiales y reactivos necesarios:

- Cromatógrafo iónico DIONEX ICS-1000 con columna de intercambio aniónico IonPac AS23 y automuestreador DIONEX AS40
- Viales de 5 ml especiales para el automuestreador
- Balanza analítica con resolución de 0,1 mg
- Matraces de 100 ml
- Filtros de jeringa de 0,22 µm
- Agua ultrapura
- Solución diluyente (carbonato sódico / bicarbonato sódico, Panreac, calidad de análisis)
- Soluciones aniónicas patrón preparadas a partir de las correspondientes sales:
  - Fluoruro sódico (Panreac, calidad de análisis)
  - Cloruro sódico (Carlo Erba, calidad de análisis)
  - Nitrato sódico (Panreac, calidad de análisis)
  - Nitrito sódico (Panreac, calidad de análisis)
  - Bromuro sódico (Panreac, calidad de análisis)
  - Dihidrógeno fosfato de potasio (Panreac, calidad de análisis)
  - Sulfato potásico (Carlo Erba, calidad de análisis)



**Figura 13. Cromatógrafo iónico DIONEX ICS-1000**

### **Alcalinidad**

Equipo utilizado: fotómetro multiparamétrico de la marca Hanna de la serie C99

Especificaciones del método:

Rango	(0-500) mg/l (como CaCO <sub>3</sub> )
Resolución	5 mg/l
Precisión	±10 a 1 00 mg/l
Desviación	±5 mg/l
EMC Típica	
Fuente de Luz	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 575 nm

Método: colorimétrico. A diferentes niveles de alcalinidad se desarrolla una gama característica de colores de amarillo a verde y azul verdoso.

Reactivos necesarios:

Código	HI 93755-0
Descripción	Reactivo Indicador de Alcalinidad
Cantidad	1 paquete

### Procedimiento de medición:

1. Se selecciona el método “Alcalinidad” del menú.
2. Se llena la cubeta con 10 ml de muestra sin tratar, hasta la marca, y se pone la tapa.
3. Se introduce la cubeta en la célula de medición y se cierra la tapa.
4. Se pulsa “ZERO”. El display muestra “-0,0-” cuando el instrumento está a cero y listo para medición.
5. Se retira la cubeta.
6. Se añade cuidadosamente el contenido de un paquete de HI 93755-0, reactivo Indicador de alcalinidad.
7. Se pone la tapa y se agita vigorosamente durante 30 segundos.  
Nota: Se debe tener cuidado de no derramar reactivo, en caso contrario es posible que no se desarrolle la totalidad del color.
8. Se introduce la cubeta en la célula de medición y se cierre la tapa.
9. Se pulsa “TIMER” y el display muestra la cuenta atrás previa a la medición o, como alternativa, se espera 2 minutos y se pulsa “READ”. Cuando la cuenta atrás finaliza, el medidor realiza la lectura en mg/l de CaCO<sub>3</sub>.

### **Amoniaco**

Equipo utilizado: fotómetro multiparamétrico de la marca Hanna de la serie C99

#### Especificaciones del método:

Rango	0,00 a 10,00 mg/l
Resolución	0,01 mg/l
Precisión	±0,05 mg/l ±5% de lectura
Desviación	±0,01 mg/l
EMC Típica	
Fuente de Luz	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 420 nm

Método: Adaptación del método Nessler, D1426-92, de ASTM “Manual of Water and Environmental Technology”. La reacción entre el amoniaco y los reactivos causa una coloración amarilla en la muestra.

#### Reactivos necesarios:

Código	HI 93715A-0 / HI 93715B-0
Cantidad	4gotas (A) / 4 gotas (B)

#### Procedimiento de medición:

1. Se Selecciona el método “Amoníaco MR (Rango Medio)”.
2. Se llena la cubeta con 10 ml de muestra sin tratar hasta la marca y se pone la tapa.
3. Se introduce la cubeta en la célula de medición y se cierra la tapa.
4. Se pulsa la tecla “ZERO”. El display muestra “-0,0-” cuando el instrumento está a cero y listo para medición.
5. Se retira la cubeta.
6. Se añade 4 gotas de reactivo HI 93715A-0.
7. Se añade 4 gotas de reactivo HI 93715B-0.
8. Se pone la tapa y se mezcla la solución.
9. Se reinserta la cubeta en el instrumento.
10. Se pulsa “TIMER” y el display muestra la cuenta atrás previa a la medición o, como alternativa, se espera 3 minutos y 30 segundos y se pulsa “READ”.
11. Cuando la cuenta atrás finaliza, el instrumento realiza la lectura. El instrumento muestra los resultados en mg/l de nitrógeno amoniacal (NH<sub>3</sub>-N).

#### Interferencias:

Las interferencias pueden estar causadas por: acetona, alcoholes, aldehídos, glicina, dureza superior a 1 g/l, hierro, cloraminas orgánicas, sulfuro, diversas aminas alifáticas y aromáticas.

#### **Carbono Orgánico Disuelto (COD)**

Con objeto de cuantificar la materia orgánica disuelta se mide el Carbono Orgánico Disuelto (COD). Para ello se utiliza el método estándar 5310 B.

El COD se determina por diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI). Tras filtrar la muestra a analizar por un filtro de diámetro de poro de 0,45 µm para eliminar la materia en suspensión, parte de la muestra se inyecta en una cámara a elevada temperatura donde se encuentra un catalizador oxidante que convierte el carbono orgánico a CO<sub>2</sub>, el cual se mide por medio de un analizador infrarrojo no dispersivo obteniendo el CT. El CI se mide inyectando muestra en una cámara rellena de cuentas de cuarzo cubiertas de ácido fosfórico de modo que todo el CI es convertido a CO<sub>2</sub>.

Los aparatos, materiales y reactivos utilizados:

- Analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu, modelo TOC-VCSH
- Viales de 40 ml
- Filtros de jeringa de 0,45  $\mu\text{m}$
- Agua milli-q
- Ácido fosfórico al 25% (Carlo Erba, calidad de análisis)
- Ácido clorhídrico 2 N (Panreac, calidad de análisis)
- Aire purificado como gas portador



**Figura 14. Equipo de análisis de COD**

**Cianuro**

Equipo Utilizado: fotómetro multiparamétrico, Hach Lange DR 2800

Rango: 0.002 a 0.240 mg/L CN<sup>-</sup>

Principio: los iones cianuro reaccionan con el cloro y forman cloruro de cianógeno que, a su vez, después de reaccionar con la piridina en presencia del ácido barbitúrico se condensa formando un colorante violeta.

### Procedimiento de medición:

1. Se retira con sumo cuidado el precinto de papel de aluminio del DosiCap Zip roscado (cubeta que contiene los reactantes necesarios para reaccionar con la muestra).
2. Se desenrosca el DosiCap Zip.
3. Se pipetea 1,0 ml de agua mili-q en el interior del DosiCap Zip.
4. Se rosca inmediatamente el DosiCap Zip y se agita vigorosamente.
5. Se vuelve a desenroscar para pipetear 1 ml de reactivo LCK 315A, se cierra y se invierte varias veces.
6. Se introduce el DosiCap Zip al Hach Lange y se ajusta éste al cero a una  $\lambda = 612$  nm.
7. Se repite el proceso pero ahora con 1 ml de muestra.
8. Se realiza la medida que se expresa en mg/l CN<sup>-</sup>.

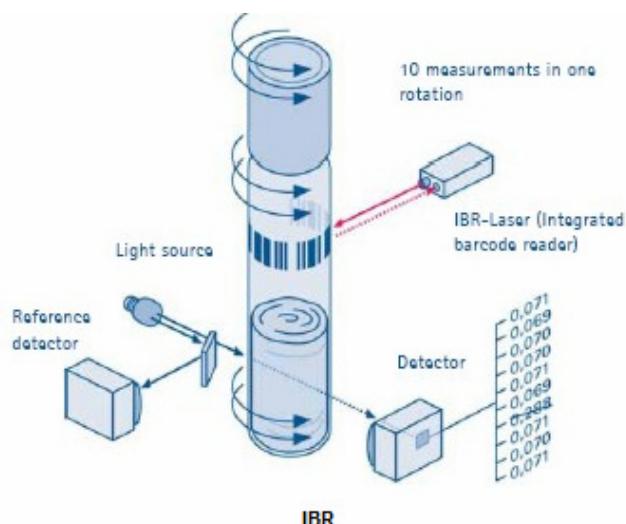
Interferencias: las interferencias provocan la formación de formaldehído, sulfito y otros compuestos que influyen en la acción del cloro. El tiocianato reacciona como el cianuro con el cloro formando cloruro de cianógeno y, por tanto, se incluye en el resultado.

### Especificaciones:

pH muestra = 2-10

T<sup>a</sup> = 15-25 °C

El análisis se ha de llevar a cabo inmediatamente después de tomar la muestra.



**Figura 15. DosiCap Zip**

## **Color del agua**

Equipo utilizado: fotómetro multiparamétrico de la marca Hanna de la serie C99

### Especificaciones del método:

Rango	0 a 500 PCU (Unidades de Platino-Cobalto)
Resolución	1 PCU
Precisión	±10 PCU ±5% de lectura
Desviación	± 1 PCU
EMC Típica	
Fuente de Luz	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 420 nm

Método: Adaptación del método Colorimétrico de Platino-Cobalto de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>a</sup> edición.

Accesorios necesarios: Membrana de 0,45 µm para medición de color verdadero.

### Procedimiento de medición:

1. Se selecciona el método “Color del Agua”.
2. Se llena una cubeta hasta la marca con agua mili-q y se pone la tapa. Este es el blanco.
3. Se pone el blanco en la célula de medición y se cierra la tapa.
4. Se pulsa la tecla “ZERO”. El instrumento muestra “-0,0-” cuando el instrumento está a cero y listo para medición.
5. Se retira el blanco.
6. Se llena una segunda cubeta hasta la marca con muestra sin filtrar y se pone la tapa. Este es el color aparente el cual es el debido a sustancias disueltas y a la materia en suspensión.
7. Se filtran 10 ml de muestra a través de un filtro con membrana de 0,45 µm.
8. Se llena una tercera cubeta, hasta la marca de 10 ml y se pone la tapa. Este es el color verdadero el cual es el debido exclusivamente a sustancias disueltas.
9. Se inserta la cubeta de color aparente en el instrumento y se cierra la tapa.
10. Se Pulsa “READ” para iniciar la lectura. El instrumento muestra el valor del color aparente en PCU.
11. Se retira la cubeta y se inserta la cubeta de color verdadero en el instrumento asegurándose de que la marca de la tapa coincida perfectamente con la ranura.
12. Se realiza nuevamente la lectura de la medida.

## Conductividad

Al disolver un ácido, una base o una sal en el agua, se disocian en iones positivos y negativos, capaces de conducir la electricidad. La conductividad de una disolución es la medida de su capacidad para conducir la corriente eléctrica. Para determinar la conductividad se utiliza un conductímetro de marca CRISON, modelo Basic 30 (rango 0.01-19999  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , error  $\leq 0.02 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), según la Norma UNE-EN 27888:1994 (Norma UNE-EN 27888:1994). Previamente a la medida de la conductividad, el conductímetro se calibra utilizando disolución tampón de 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

## Demanda de Cloro

La demanda de cloro (CD) es la cantidad mínima de cloro que es necesario añadir para que, tras la oxidación y desinfección, quede un determinado nivel de cloro residual (o libre) y de este modo, asegurar la calidad microbiológica del agua potable hasta el punto de consumo. Para su cálculo se utiliza el método estándar 5710 B. La expresión de la demanda de cloro, CD en mg/l de cloro, viene dada por:

$$CD = D_0 - R \quad (4.10)$$

Donde:

$D_0$  es la concentración de cloro dosificado, en mg/l. Por adición de reactivo de cloro a una muestra de agua sin requerimientos de cloro, agua mili-q, se calcula el cloro suministrado.

$R$  es el cloro residual que queda en una muestra después de al menos 4 horas de reacción. A la muestra se le añade la misma cantidad de cloro que al agua destilada, pero parte del mismo es consumido por reacción con las especies presentes en la muestra.

Reactivos necesarios:

- Reactivo de cloración (lejía comercial, NaClO), 10,000 mg/l
- Yoduro potásico
- Ácido acético concentrado
- Engrudo de almidón
- Tiosulfato sódico (0,025 N)
- Dicromato potásico (0,25 / 0,1 N), utilizado para valorar las disoluciones de tiosulfato sódico
- Ácido clorhídrico concentrado

Tampón fosfato I: se prepara en un matraz aforado de 1 l de capacidad, se disuelven 68,1 g de hidrógeno fosfato de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), y 11,7 g de hidróxido de sodio (NaOH), y se completa hasta 1 l con agua mili-q.

Procedimiento:

En primer lugar, se prepara la disolución de tiosulfato sódico que se utilizará como agente valorante de concentración 0,025 N, y se valoran ambas con dicromato potásico 0,25 o 0,1 N.

A continuación, se procede a la preparación del reactivo de cloración por disolución de lejía comercial en agua mili-q. Una vez preparado, se procede a su valoración con tiosulfato sódico (0,025N). Para conocer exactamente la concentración de cloro se utiliza la expresión:

$$mg\text{Cl}_2/l = V_V \cdot N \cdot 35,5 \cdot \frac{1000}{V_M} \quad (4.11)$$

Donde:

$V_V$ : Volumen de agente valorante ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) consumido en la valoración

N: Normalidad del tiosulfato sódico

$V_M$ : Volumen de reactivo de cloración valorado (10 ml)

La concentración obtenida debe ser próxima a los 5000 mg/l  $\text{Cl}_2$ .

Determinación de  $D_0$ : En un frasco de vidrio de 250 ml de capacidad, con tapón de rosca revestido de teflón, se añaden 5 ml de reactivo de cloración, 5 ml de tampón fosfato I y se completa con agua destilada. Del contenido de este frasco, se valoran 100 ml del contenido del frasco en un erlenmeyer al cual se añaden 5 ml de ácido acético, una punta de espátula de KI y 2 ml de almidón y se valora hasta la desaparición del color. Para determinar la  $D_0$  se usa la expresión:

$$D_0 = V_V \cdot N \cdot 35,5 \cdot \frac{1000}{V_M} \quad (4.12)$$

Determinación de R: En un frasco de vidrio de 250 ml igual al usado para la determinación de  $D_0$  se añaden 5 ml de reactivo de cloración y 5 ml de tampón fosfato I, para luego completar el volumen con la muestra objeto de análisis. El frasco se cierra herméticamente y se guarda en la oscuridad, a temperatura ambiente durante al menos 4 horas. Transcurrido este tiempo, el cual se considera suficiente para que el cloro reaccione con la materia presente en la disolución, se mide el cloro residual por valoración con tiosulfato de sodio (0,025 N) de igual modo que en la determinación de  $D_0$ . El valor de R, cloro residual en la muestra, en mg/l, se calcula igualmente como:

$$R = V_V \cdot N \cdot 35,5 \cdot \frac{1000}{V_M} \quad (4.13)$$

### Dureza calcio

Equipo utilizado: fotómetro multiparamétrico de la marca Hanna de la serie C99

#### Especificaciones del método:

Rango	0,00 a 2,70 mg/l
Resolución	0,01 mg/l
Precisión	±0,11 mg/l ±5% de lectura
Desviación	±0,01 mg/l
EMC Típica	
Fuente de Luz	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 525 nm

Método: Adaptación del método Calmagita de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>a</sup> edición. La reacción entre el calcio y los reactivos causa una coloración rojizo-violeta en la muestra.

Reactivos necesarios:

Código	HI 93720A-0 / HI 93720B-0 / HI 93720C-0
Descripción	Indicador Ca/Mg / Solución alcalina / Solución EGTA
Cantidad	0,5 ml / 0,5ml / 1 gota

Procedimiento de medición:

1. Se selecciona el método “Dureza Calcio”.
2. Se realiza una dilución (1/20) para lo cual se vierte en un matraz aforado de 50 ml un volumen de 2,50 ml de muestra, para luego enrasarlo con agua mili-q.
3. Se limpia un vaso graduado varias veces con agua desionizada, antes de llenarlo con la muestra hasta la marca de 50 ml.
4. Se añade 0,5 ml de HI 93720A-0, solución indicadora de calcio, y 0,5 ml de HI 93720B-0, solución alcalina, y se homogeneiza la mezcla haciéndola girar. Esta mezcla se usa para enjuagar 2 cubetas antes de llenarlas hasta la marca de 10 ml.
5. Se añade 1 gota de HI 93720C-0, solución EGTA, a una cubeta, se pone la tapa y se invierta la cubeta varias veces para mezclar. Este es el blanco.
6. Se introduce el blanco en la célula de medición y se cierra la tapa.
7. Se pulsa la tecla “ZERO”. El instrumento muestra “-0,0 -” cuando el instrumento está a cero y listo para medición.
8. Se retira el blanco y se inserta la segunda cubeta en el instrumento.
9. Se pulsa “READ” para iniciar la lectura. El instrumento muestra la concentración en mg/l de CaCO<sub>3</sub>. Como la muestra está diluida el valor de la lectura se multiplica por el factor de dilución correspondiente, en este caso por un factor de 20.

## **Dureza magnesio**

Equipo utilizado: fotómetro multiparamétrico de la marca Hanna de la serie C99

### Especificaciones del método:

Rango	0,00 a 2,00 mg/l
Resolución	0,01 mg/l
Precisión	±0,11 mg/l ±5% de lectura
Desviación	±0,02 mg/l
EMC Típica	
Fuente de Luz	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 525 nm

Método: Adaptación del método colorimétrico EDTA de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>a</sup> edición. La reacción entre el magnesio y los reactivos causa una coloración rojiza-violeta en la muestra.

### Reactivos necesarios:

Código	HI 93719A-0 / HI 93719B-0 / HI 93719C-0
Descripción	Indicador Mg / Solución alcalina / Solución EDTA / Solución EGTA
Cantidad	0,5 ml / 0,5 ml / 1 gota / 1 gota

### Procedimiento de medición:

1. Se selecciona el método “Dureza Magnesio”.
2. Se realiza una dilución (1/50) para lo cual se vierte en un matraz aforado de 50 ml un volumen de un 1 ml de muestra, para luego enrasarlo con agua mili-q.
3. Se limpia un vaso graduado varias veces con agua desionizada, antes de llenarlo con la muestra hasta la marca de 50 ml.
4. Se añade 0,5 ml de HI 93719A-0, solución Indicador de Magnesio, y 0,5 ml HI 93719B-0, solución alcalina, y se homogeneiza la mezcla haciéndola girar. Esta mezcla se usa para enjuagar 2 cubetas antes de llenarlas hasta la marca de 10 ml.
5. Se añade 1 gota de HI 93719C-0, solución EDTA, a una de las dos cubetas con la mezcla.
6. Se pone la tapa y se invierte la cubeta varias veces para mezclar. Este es el blanco.
7. Se añade 1 gota de HI 93719D-0, solución EGTA, a la cubeta restante.

8. Se pone la tapa y nuevamente se invierte la cubeta para mezclar. Esta es la muestra.
9. Se introduce el blanco en la célula de medición y se cierra la tapa.
10. Se pulsa la tecla “ZERO”. El instrumento muestra “-0,0-” cuando el instrumento está a cero y listo para medición.
11. Se retira el blanco, se inserta la muestra en el instrumento y se cierra la tapa.
12. Se pulsa “READ” para iniciar la lectura. El instrumento muestra la concentración en mg/l de CaCO<sub>3</sub>. Como la muestra está diluida el valor de la lectura se multiplica por el factor de dilución, por 50.

Interferencias:

Las interferencias pueden estar causadas por cantidades excesivas de metales pesados.

**Dureza total**

Es la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, ambas expresadas como CaCO<sub>3</sub>, en mg/l.

$$D_T = D_{Ca} + D_{Mg} \quad (4.14)$$

**Fósforo**

Equipo utilizado: fotómetro multiparamétrico de la marca Hanna de la serie C99

Especificaciones del método:

Rango	0,0 a 15,0 mg/l
Resolución	0,1 mg/l
Precisión	±0,3 mg/l ±4% de lectura
Desv. EMC Típica	±0,2 mg/l
Fuente de Luz	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 525 nm

Método: Adaptación del método Amino Ácido de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>a</sup> edición. La reacción entre el fosfato y los reactivos causa una coloración azul en la muestra.

Reactivos necesarios:

Código HI 93706A-0 / HI 93706B-0  
Descripción Molibdato / Amino Ácido  
Cantidad 10 gotas / 1 paquete

Procedimiento de medición:

1. Se selecciona el método “Fósforo”.
2. Se llena la cubeta con 10 ml de muestra sin tratar y se pone la tapa.
3. Se introduce la cubeta en la célula de medición y se cierra la tapa.
4. Se pulsa la tecla “ZERO”. El display muestra “-0,0-” cuando el instrumento está a cero y listo para medición.
5. Se retira la cubeta.
6. Se añade 10 gotas de HI 93706A-0, reactivo Molibdato.
7. Se añade el contenido de un paquete de HI 93706B-0, reactivo B Fósforo (Amino Ácido), a la cubeta. Se pone la tapa y se agita suavemente hasta su completa disolución.
8. Se reinserta la cubeta en el instrumento.
9. Se pulsa “TIMER” y el display muestra la cuenta atrás previa a la medición o, como alternativa, se espera 5 minutos y se pulsa “READ”. Cuando la cuenta atrás finaliza el instrumento realiza la lectura. El instrumento muestra los resultados en mg/l de fósforo (P).

Interferencias:

- Presencia de sulfuros
- $\text{Cl}^- > 150000 \text{ mg/l}$
- $\text{Ca} > 10000 \text{ mg/l}$  como  $\text{CaCO}_3$
- $\text{Mg} > 40000 \text{ mg/l}$  como  $\text{CaCO}_3$
- $\text{Fe}^{+2} > 100 \text{ mg/l}$

## **Hierro**

Equipo utilizado: fotómetro multiparamétrico de la marca Hanna de la serie C99

### Especificaciones del método:

Rango	0 a 400 $\mu\text{g/l}$
Resolución	1 $\mu\text{g/l}$
Precisión	$\pm 10 \mu\text{g/l} \pm 8\%$ de lectura
Desviación	$\pm 1 \mu\text{g/l}$
EMC Típica	
Fuente de Luz	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 575 nm

Método: Adaptación del método TPTZ. La reacción entre el hierro y el reactivo causa una coloración violeta en la muestra.

### Reactivos necesarios:

Código	HI 93746-0
Descripción	Reactivo TPTZ
Cantidad	2 paquetes

### Procedimiento de medición:

1. Se selecciona el método “Hierro LR (rango bajo)”.
2. Se llena una cubeta con 10 ml de agua mili-q, se le añade el contenido de un paquete HI 93746-0, reactivo TPTZ, se cierra la tapa y se agita vigorosamente. Este es el blanco.
3. Se introduce la cubeta en la célula de medición y se cierre la tapa.
4. Se pulsa la tecla “ZERO”. El display muestra “-0,0 -” cuando el instrumento está a cero y listo para medición.
5. Se retira la cubeta.
6. Se llena otra cubeta de 10 ml con la muestra y se le añade el contenido de un paquete de HI 93746-0, reactivo TPTZ, se cierra la tapa y se agita. Esta es la muestra tratada.
7. Se inserta la muestra en el instrumento.
8. Se pulsa “TIMER” y el display muestra la cuenta atrás previa a la medición o, como alternativa, se espera 30 segundos y se pulsa “READ”. Cuando la cuenta atrás finaliza, el instrumento realiza la lectura. El instrumento muestra la concentración en  $\mu\text{g/l}$  de hierro.

### Interferencias:

- Cd > 4,0 mg/l
- Cr<sup>+3</sup> > 0,25 mg/l
- Cr<sup>+6</sup> > 1,2 mg/l
- Co > 0,05 mg/l
- Cu > 0,6 mg/l
- CN<sup>-</sup> > 2,8 mg/l
- Mn > 50,0 mg/l
- Hg > 0,4 mg/l
- Mo > 4,0 mg/l
- Ni > 1,0 mg/l
- NO<sup>-2</sup> > 8 mg/l
- 3 < pH < 4

### **Oxígeno Disuelto**

Dada la necesidad de la presencia de oxígeno en las muestras para realizar el tratamiento es necesario controlar su concentración.

Equipo utilizado: fotómetro multiparamétrico de la marca Hanna de la serie C99

### Especificaciones:

Rango	0,0 a 10,0 mg/l
Resolución	0,1 mg/l
Precisión	±0,4 mg/l ±3% de lectura
Desviación	± 0,1 mg/l
EMC Típica	
Fuente de Luz	Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 420 nm

Método: Adaptación del método Winkler con modificación de Azida de Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>a</sup> edición. La reacción entre el oxígeno disuelto y los reactivos causa una coloración amarilla en la muestra.

Reactivos necesarios:

Código	HI 93732A-0 / HI 93732B-0 / HI 93732C-0
Descripción	Reactivos A / Reactivo B / Reactivo C
Cantidad	5 gotas / 5 gotas / 10 gotas

Procedimiento de medición:

1. Se selecciona el método “oxígeno disuelto”.
2. Se llena una botella de vidrio de 60 ml completamente con muestra sin tratar, de tal manera que rebose un poco de la misma al poner el tape.
3. Se retira la tapa y se añade 5 gotas de HI 93732A-0 y 5 gotas de HI 93732B-0.
4. Se añade más muestra, para llenar la botella completamente y se vuelve a poner la tapa asegurándose de que no se derrame parte de la muestra. Esto es para garantizar que no quedan burbujas de aire atrapadas dentro, lo que podría alterar la lectura.
5. Se invierte la botella varias veces. La muestra se vuelve amarillo-naranja y aparece un agente floculante.
6. Se deja que la muestra repose y el agente floculante comience a sedimentar. Tras aproximadamente 2 minutos, cuando la mitad superior de la botella se vuelve transparente, se añade 10 gotas de HI 93732C-0.
7. Se pone la tapa y se invierte la botella hasta que el agente floculante sedimentado se disuelva completamente. La muestra está lista para medición cuando está amarilla y completamente transparente.
8. Se llena una cubeta hasta la marca con 10 ml de muestra sin tratar (original) y se pone la tapa. Este es el blanco.
9. Se introduce la cubeta en la célula de medición y se cierra la tapa.
10. Se pulsa la tecla “ZERO”. El display muestra “-0,0-” cuando el instrumento está a cero y listo para medición.
11. Se retira la cubeta.
12. Se llena otra cubeta hasta la marca con 10 ml de muestra tratada y se pone la tapa.
13. Se reinserta la cubeta en el instrumento.
14. Se pulsa “READ” para iniciar la lectura. El instrumento muestra los resultados en mg/l de O<sub>2</sub> disuelto.

Interferencias:

Las interferencias pueden estar causadas por materiales oxidantes y reductores.

## Ozono

Es necesario determinar el ozono residual para cada uno de los experimentos que se llevan a cabo. Aunque como se ha comentado anteriormente la cantidad de ozono que ha quedado disuelta al final de todos los tratamientos se ha considerado despreciable (< 0,015 mg/l).

Para la medida del ozono residual, se utiliza el test de ozono Merckoquant®. Se toman 10 ml de muestra a la que se añaden 2 gotas del reactivo O<sub>3</sub>-1 y una microcucharada azul rasa del reactivo O<sub>3</sub>-2. Se agita vigorosamente hasta que el reactivo se haya disuelto totalmente. Se deja en reposo durante 3 minutos, tiempo de reacción necesario, y seguidamente se vierte en una cubeta y se mide en el espectrofotómetro.

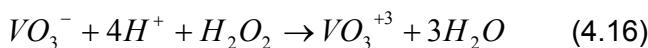
Una vez conocida la absorbancia (A) y teniendo en cuenta que una A = 0,010 equivale a una concentración de 0,05 mg/l se determinan los mg/l de ozono residual.

$$C_{O_3} = 0.5 \cdot A \quad (4.15)$$

## Peróxido de hidrógeno

Dado que en los tratamientos de algunas muestras se añade peróxido de hidrógeno es necesario hacer un seguimiento de su concentración antes y después del mismo.

La determinación de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en disolución puede llevarse a cabo mediante un método espectrofotométrico sencillo y rápido. El reactivo usado es el metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>). Cuando este compuesto reacciona con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio ácido se forma un catión de color rojo-anaranjado. La absorbancia de esta sustancia (medida a 450 nm) puede relacionarse con la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente en la disolución.



Se toma un volumen variable de muestra entre 1 y 8 ml para que la sensibilidad del método analítico sea la máxima en el rango de concentraciones de operación, en este caso para todos los ensayos de este proyecto se toman 5 ml.

En un matraz aforado de 10 ml se vierte la muestra, 1,050  $\mu$ l de una disolución ácida de metavanadato de amonio (60 mM) y agua mili-q hasta enrasar. Después de agitar la mezcla, se determina la absorbancia de la mezcla a 450 nm. Hay que asegurarse que el valor de la absorbancia obtenido se encuentra en el rango de entre 0,1 y 1 (si no fuera así habría que modificar el volumen de muestra añadida).

La concentración de peróxido de hidrógeno presente en la muestra se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$[H_2O_2] = A_{450} \cdot \frac{V_2}{283V_1} \quad (4.17)$$

Donde:

$V_1$ : Volumen de la muestra empleada, en ml

$V_2$ : Volumen del matraz, en ml.

El resultado se obtiene en (mol/l)

## pH

El pH es una medida del grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa y se define como el algoritmo negativo de la concentración de iones hidronio ( $H_3O^+$ ). Para la determinación del pH se utiliza un pH-metro de marca CRISON, modelo GLP 21 (rango 1-14, error  $\leq 0,02$ ) según el método normalizado 4500-HB. Previamente a la medida del pH, el pH-metro se calibra utilizando disoluciones tampón de pH 7.00 y 4.01.

## Plaguicidas

La cuantificación de todos los plaguicidas se ha realizado en la confederación hidrográfica del Ebro (CHE). Este procedimiento especifica el método de análisis de los plaguicidas estudiados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) previa extracción sólido-líquido.

Aparatos y material necesarios:

- Cromatógrafo de gases TRACE GC 2000 (ThermoFinnigan)
- Espectrómetro de masas POLARIS (ThermoFinnigan)
- Extractor sólido-líquido automático Autotrace Workstation (Zymark)
- Tubos de ensayo
- Viales de ámbar de 2 ml con un tapón de rosca
- Concentrador de nitrógeno para volúmenes pequeños
- Balanza analítica con resolución 0,1 mg
- Granatario
- Pipetas Pasteur
- Jeringas de 10 µl, 100 µl, 1 ml y 5 ml

Reactivos y productos necesarios:

- Acetato de etilo
- Metanol
- Isooctano
- Cartuchos ISOLUTE ENV + 200 mg
- Nitrógeno de calidad mínima N-50
- Agua ultrapura
- Sulfato de sodio anhidro

Extracción sólido – líquido de plaguicidas:

La extracción sólido-líquido se basa en la retención de los compuestos orgánicos en una fase sólida al pasar una muestra acuosa a su través, y su posterior elución con un disolvente orgánico. Los compuestos orgánicos que se pretenden determinar mediante GC/MS deben encontrarse en fase orgánica ya que ni en la columna cromatográfica ni en el detector se puede introducir agua.

Se pueden originar interferencias debidas a sustancias contaminantes que se encuentren en disolventes, reactivos, material de vidrio y cualquier otro material utilizado. Por ello es importante la calidad analítica de los reactivos y la limpieza del material.

Procedimiento de medición:

En primer lugar se pesan las botellas llenas de la muestra a analizar con el tape en el granatario. Se añaden a la muestra 100 µl de la madre de surrogates de 1 mg/l en metanol para controlar el proceso de extracción. Se colocan los cartuchos en el equipo, los conductos de toma de muestra en las muestras y los tubos de ensayo a la salida del eluyente, comprobando que los niveles de disolventes y agua mili-q sean correctos. A continuación se ejecuta un programa que primero realiza la limpieza de las líneas de disolventes y después la extracción automática.

Las condiciones del programa de extracción son las siguientes:

1. Acondicionamiento del cartucho con 3 ml de acetato de etilo y 3 ml de metanol.
2. Acondicionamiento del cartucho con 6 ml de agua purificada.
3. Paso de 900 ml de muestra a través del cartucho.
4. Limpieza de las líneas de disolvente con 10 ml de agua purificada
5. Secado del cartucho con nitrógeno durante 10 minutos.
6. Elución de la muestra con 10 ml de acetato de etilo y recogida del disolvente en un tubo colector.
7. Limpieza de las conducciones de toma de muestra con metanol y agua mili-q según los parámetros de la tabla.

**Tabla 11. Condiciones de operación de limpieza de conducciones**

<b>Velocidad de acondicionamiento</b>	10,0 ml/min
<b>Velocidad de muestreo</b>	10,0 ml/min
<b>Velocidad de limpieza</b>	10,0 ml/min
<b>Velocidad de elución</b>	1,5 ml/min
<b>Velocidad del aire en acondicionamiento</b>	10,0 ml/min
<b>Velocidad del aire en elución</b>	10,0 ml/min
<b>Retraso del flujo del aire</b>	5 s
<b>Factor de aire</b>	1

A continuación se concentran los extractos con corriente de nitrógeno hasta que queden 2 ml aproximadamente. Se añaden 4 ml de isooctano a cada tubo de ensayo y se concentran los extractos nuevamente con corriente de nitrógeno hasta un volumen aproximado de 1 ml.

Después se transfieren los extractos a viales de 2 ml y se siguen concentrando hasta que quede un volumen de extracto de aproximadamente 500  $\mu$ l. Por último, se añaden 10  $\mu$ l de patrón interno (antraceno D-10, 10 mg/l) y se guardan las muestras en la nevera protegidas de la luz para ser analizadas en el menor tiempo posible.

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS):

La cromatografía de gases consiste en la separación de los distintos componentes de una muestra para su posterior cuantificación la cual se realiza mediante espectrometría de masas. Esta técnica no sólo permite cuantificar sino también identificar los compuestos.

La cromatografía de gases se basa en la distribución de los compuestos entre una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte. Este método permite la separación de componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios.

Mediante la espectrometría de masas las moléculas son ionizadas y fragmentadas. Cada compuesto presenta una fragmentación distinta por lo que esta técnica permite la identificación de compuestos desconocidos.

El sistema de ionización utilizado es el de impacto electrónico. Una fuente de ionización por impacto electrónico está constituida por un filamento metálico, que al estar incandescente emite electrones. Estos son acelerados hacia un electrodo positivo dispuesto a cierta distancia, con una energía proporcional al voltaje aplicado. Además, los electrones están sometidos a un campo magnético que les obliga a moverse helicoidalmente, aumentando de esta forma la posibilidad de impacto con la muestra. Cuando una molécula de la muestra interacciona con un electrón, éste le confiere parte de su energía. Si la energía comunicada es mayor que el potencial de ionización, perderá un electrón formándose un ión positivo, y si es mucho mayor, quedará con un exceso de energía vibracional que provocará la rotura de uno o varios enlaces. De esta forma se originan una serie de iones positivos con diferente relación masa/carga, que son expulsados de la cámara de ionización hacia el analizador.

El analizador utilizado es un cuadrupolo. Está formado por cuatro barras de sección cilíndrica o hiperbólica, alineadas paralelamente entre sí y equidistante a cierta distancia de un eje central imaginario. Mediante la aplicación, a cada pareja de barras opuestas, de voltajes variables de corriente continua y de radiofrecuencias superpuestos, se consigue que lleguen al detector los iones de diferente masa. Estos iones son los que dan lugar a las diferentes señales que aparecen en un espectro de masas. El espectro de masas de una sustancia determinada obtenido por impacto electrónico siempre será el mismo si se mantiene constante la energía de los electrones. Dado que para 70 eV la mayoría de las moléculas orgánicas presentan la mayor eficacia en la ionización, se toman como condición estándar de trabajo, para obtener espectros comparables con los de la bibliografía, y así poder identificar sustancias problema.

Para el análisis de plaguicidas se inyecta 1  $\mu$ l de muestra en modo splitless y el flujo de fase móvil (He) es de 1 ml/min.

Cada vez que se analiza se comprueba el ruido de fondo, el espectro aire/agua y el gas de calibrado. Es importante que los patrones se encuentren a temperatura ambiente a la hora de construir la recta de calibrado, por lo que deben sacarse de la nevera un poco antes de proceder a su inyección.

Es necesario calibrar el equipo mediante patrones internos cuando se para, se observan problemas de falta de exactitud o reproducibilidad, se sustituya algún componente, etc. Tras la calibración hay comprobar que el área de los patrones internos se mantiene y que el error en el ajuste de cada patrón no supera el 25%.

Los resultados se obtienen del programa informático Xcalibur en  $\mu$ l/l en el extracto, que al dividirlos por el Factor de Concentración, se obtienen las concentraciones en el agua.

### **Sólidos en Suspensión**

La determinación de los sólidos en suspensión se realiza con un fotómetro multiparamétrico Hach Lange DR 2800 según el método estándar 2540 D. La medida se basa en la diferencia de intensidad registrada por el fotómetro en un agua que no contiene sólidos en suspensión (agua mili-q) y una muestra que ha sido previamente agitada. Para ello se realiza la medida de la absorbancia de ambas a una  $\lambda = 810$  nm. El resultado se expresa como mg/l de SS.

## Toxicidad

Para la determinación de la toxicidad se utiliza el LUMIStox 300. Es un equipo para el test de bacterias luminosas. En combinación con el incubador LUMIStherm cumple los requisitos técnicos exigidos por la DIN 28412 L34 y L341, así como por la norma internacional ISO DIS 11348.

Consiste en determinar la toxicidad de una muestra mediante bacterias luminiscentes secas y congeladas, en este caso concreto *Vibrio Fischeri*. Se mide la emisión natural de luminiscencia de estos microorganismos y la inhibición de luz emisora en presencia de la muestra frente a una solución de control no-tóxica.

Se aplica a aguas residuales municipales e industriales, elusiones de suelos y disoluciones, y aguas residuales y superficiales.

Los resultados pueden mostrarse como % de inhibición, GL, EC20 o EC50. Las bacterias deben utilizarse en las 4 horas siguientes después de descongelarse. El buen estado de las bacterias puede comprobarse con soluciones patrón, que causan una inhibición de luminiscencia determinada y vienen especificadas con cada lote por el fabricante.

Muestras turbias o con color pueden interferir en la medida. Además, si la muestra contiene mucho oxígeno disuelto o concentraciones de NaCl que no estén entre 15 g/l y 50 g/l (o presión osmótica equivalente) puede haber una inhibición de luz no debida a la toxicidad.

### Materiales y reactivos necesarios:

- Tubos con bacterias luminiscentes secas y congeladas de cepa *Vibrio Fischeri* NRRL-B-11177
- Solución para la reactivación en porciones para ser utilizada. Cada tubo contiene glucosa/NaCl, tamponada a pH 7,0
- Solución estándar de NaCl 7,5%
- Solución NaCl 2% (LCK 481)
- Cubetas de cristal (LZP187)
- Cubetas correctoras de color
- Pipetas de 0,2 - 1,0 ml
- Pipetas de 1,0 - 5,0ml



**Figura 16. Medidor de Toxicidad LUMIStox 300**

### Turbidez

La medición de la turbidez se lleva a cabo mediante la comparación entre la intensidad de la luz dispersada en la muestra y la intensidad registrada en una suspensión de referencia en las mismas condiciones. Desde luego no siempre se debe afirmar que exista una relación entre la turbidez y la concentración de sólidos en suspensión en un agua sin tratar. En todos los ensayos se determinó la turbidez con un turbidímetro portátil LP 2000, marca Hanna, basado en el método nefelométrico 2130 B.

El instrumento funciona atravesando con un haz de luz infrarroja una cubeta que contiene la muestra a analizar. La fuente de luz es un diodo LED de alta emisión infrarroja con longitud de onda de 890 nm. El haz de luz detecta la cantidad de luz reflejada por las partículas no disueltas presentes en la muestra, seguidamente el microprocesador convierte estas medidas en valores de turbidez Formazine Turbidity Unit (FCU) o Nephelometric Turbidity Unit (NTU), donde 1 FTU = 1 NTU. La calibración se realiza por comparación de la medida obtenida sobre la solución patrón del equipo.

**Tabla 12. Especificaciones técnicas del turbidímetro Hanna LP2000**

Especificaciones	
Rango	(0-50) FTU
	(50-1000) FTU
Resolución	0,01/1 FTU
Precisión	±0,5 FTU o ± 5%
Desviación típica EMC	0,2 FTU
Fuente de luz	Diodo LED de alta emisión infrarrojo
Sensor de luz	Fotocélula de silicio
Condiciones de trabajo	(0 - 50) °C
Estándar para turbidez	(10 - 250) FTU HI 93703 - 10 Hanna



**Figura 17. De izquierda a derecha los fotómetros multiparamétricos Hach Lange DR 2800 y Hanna de la serie C99**



**Figura 18. De izquierda a derecha turbidímetro portátil LP 2000, marca Hanna, y conductímetro de marca CRISON, modelo Basic 30. Al fondo pH-metro de marca CRISON, modelo GLP 21**

#### **4.4.2 Parámetros Microbiológicos**

Para detectar y enumerar las colonias de *Escherichia Coli* y *Enterococos* se utilizan métodos de filtración por membrana de acuerdo con las normas UNE-EN ISO 9308-1:2000 y UNE-EN ISO 7899-2:2000 respectivamente.

## 5 Resultados

### 5.1 Caracterización del agua bruta

Se caracteriza la calidad del agua bruta proveniente del Canal Imperial con el fin de cuantificar los parámetros anteriormente mencionados en el punto “4.1 Toma de muestra y características”. Con ello, se puede determinar la evolución de la calidad del agua para los diferentes tratamientos estudiados tomando ésta como referencia. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en las tablas 13, 14 y 15.

Tabla 13. Parámetros físico-químicos del agua bruta

PARÁMETROS FÍSICOS	Agua bruta
Color aparente (PCU)	15
Color verdadero (PCU)	0
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	788
pH	8,0
Sólidos en suspensión (mg/l)	27
Turbidez (FTU)	69
PARÁMETROS QUÍMICOS	Agua bruta
Parámetros Generales	
Alcalinidad (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	220
Amonio (mgN-NH <sub>3</sub> /l)	0,15
COD (mgC/l)	23
Cianuro (mg/L)	0,002
Cloruros (mg/l)	63,8
Demanda de Cloro (mg/l)	6,0
Dureza Calcio (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	8
Dureza Magnesio (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	100
Dureza Total (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	108
Fluoruros (mg/l)	0,1
Fósforo (mg/l)	0,8
Fosfatos (mg/l)	< 0,2
Hierro ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	267
Nitratos (mg/l)	10,8
Oxígeno disuelto (mg/l)	9,9
Ozono (mg/l)	0
Peróxido de hidrógeno (mg/l)	1,5
Sulfatos (mg/l)	98,0
Toxicidad (% inhibición)	31

Adicionalmente a los parámetros físico-químicos que se muestran en la tabla 13 se han intentado cuantificar otros parámetros, la mayoría de ellos metales, sin embargo, en todos los casos la concentración es tan baja que se haya por debajo del límite de detección del equipo y se ha considerado despreciable con lo que su medida no se ha realizado en los tratamientos de ozono y fotocatálisis. Dichos parámetros son: boro, cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo, selenio, aluminio y manganeso.

**Tabla 14. Parámetros microbiológicos del agua bruta**

PARÁMETROS MICROBIOLÓGICOS	
Escherichia Coli (UFC/100 ml)	3200
Enterococos (UFC/100 ml)	45

**Tabla 15. Concentración de plaguicidas (ng/l) con los que se ha fortificado el agua bruta**

Grupo	Plaguicida	Bruta	Grupo	Plaguicida	Bruta
<i>Triazinas</i>	Simazina	554	<i>Endosulfanes</i>	α-endosulfan	475
	Atrazina	551		Endosulfan sulfato	483
	Propazina	508		Endrin	486
	Terbutilazina	514		Dieldrin	508
	Prometon	492		Isodrin	516
	Ametrina	501		Aldrin	512
	Prometrina	489	<i>DDTs</i>	pp'-DDD	510
	Terbutrina	514		op'-DDE	480
	Desetilatrazina	593		op'-DDT	482
	Paration metil	508		pp'-DDT	482
<i>Organofosforados</i>	Paration etil	507		3,4-dicloroanilina	658
	Clorpirifos	520	<i>Anilinas</i>	4-isopropilanilina	512
	Clorfenvinfos	492		Isoproturon	521
	Dimetoato	608		Diuron	501
	α-HCH	511	<i>Carbamato</i>	Molinato	551
<i>HCHs</i>	β-HCH	519	<i>Nitroderivado</i>	Trifluralina	566
	γ-HCH	521	<i>Anilidas</i>	Alacloro	505
	δ-HCH	504		Metolacloro	524
<i>HCB</i>	Hexaclorobenceno	503		Metoxicloro	519
<i>Heptacloros</i>	Heptacloro	491	<i>Clorofenoles</i>	Tetradifon	493
	Heptacloro epoxi A	495	Dicofol	568	
	Heptacloro epoxi B	487	<i>Bifenilclorado</i>	4,4'-diclorobenzofenona	519

## 5.2 Tratamientos de ozonización

En la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos como consecuencia de la aplicación de los tratamientos  $O_3$ ,  $O_3/TiO_2$  y  $O_3/TiO_2/H_2O_2$ .

**Tabla 16. Parámetros físico-químicos de muestras de agua superficial fortificada con plaguicidas en ensayos de ozonización**

PARÁMETROS FÍSICOS	Agua bruta	$O_3$	$O_3/TiO_2$	$O_3/TiO_2/H_2O_2$
Color aparente (PCU)	15	37	70	134
Color verdadero (PCU)	0	0	0	4
Conductividad ( $\mu S/cm$ )	788	1008	1040	985
pH	8,0	8,0	8,0	8,0
Sólidos en suspensión (mg/l)	27	7	7	8
Turbidez (FTU)	69	35	52	53
PARÁMETROS QUÍMICOS	Agua bruta	$O_3$	$O_3/TiO_2$	$O_3/TiO_2/H_2O_2$
Parámetros Generales				
Alcalinidad (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	220	255	170	50
Amonio (mgN-NH <sub>3</sub> /l)	0,15	> LD	> LD	0,15
COD (mgC/l)	23	14	11	17
Cianuro (mg/L)	0,002	0,002	0,002	0,002
Cloruros (mg/l)	63,8	65,2	64,0	66,2
Demanda de Cloro (mg/l)	6,0	5,7	4,6	7,6
Dureza Calcio (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	8	34	25	24
Dureza Magnesio (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	100	81	93	81
Dureza Total (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	108	115	118	105
Fluoruros (mg/l)	0,1	0,1	0,1	0,1
Fósforo (mg/l)	0,8	0,4	0,9	1,7
Fosfatos (mg/l)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Hierro ( $\mu g/L$ )	267	91	400	400
Nitratos (mg/l)	10,8	11,1	11,1	11,5
Oxígeno disuelto (mg/l)	9,9	6,6	9,1	9,9
Ozono (mg/l)	-	0,001	0,0025	0,015
Peróxido de hidrógeno (mg/l)	1,5	3,0	1,5	1,5
Sulfatos (mg/l)	98,0	98,5	98,3	100,5
Toxicidad (% inhibición)	31,0	31,7	9,6	2,5

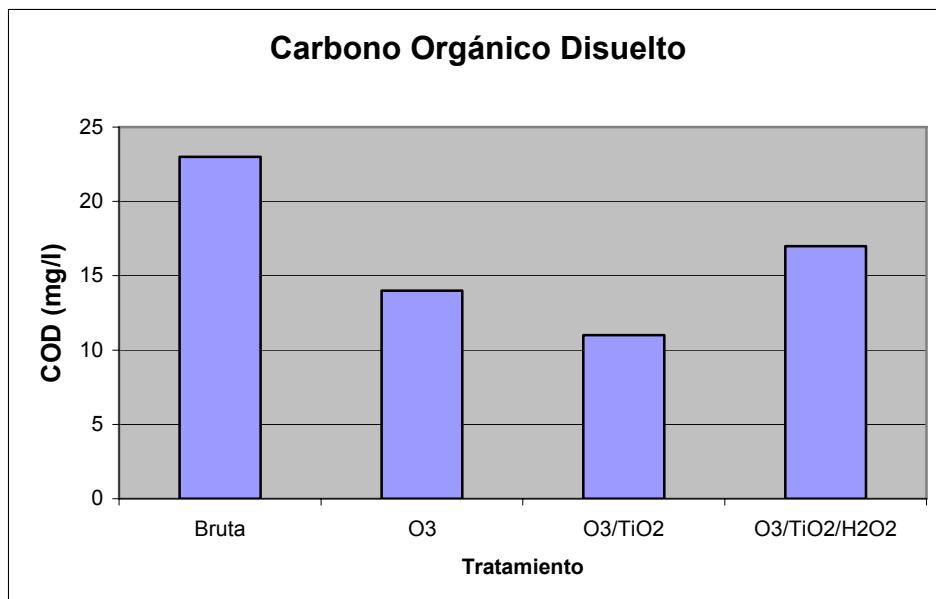
LD: Límite de detección

Como se muestra en la tabla 16 no se observan variaciones significativas entre los diferentes tratamientos de ozonización en la mayoría de los parámetros físico-químicos analizados: pH, conductividad, color, oxígeno disuelto, dureza, así como en las concentraciones de amonio, cianuro, hierro, fósforo y aniones en disolución. El ozono que queda en disolución al final de todos los tratamientos se considera despreciable frente a la cantidad consumida por la muestra debido a que es inferior siempre a 0,015 mg/l.

Sin embargo, si se observan variaciones significativas en la alcalinidad, el Carbono Orgánico Disuelto (COD), la turbidez, los sólidos en suspensión (SS), la concentración de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), la demanda de Cloro (CD) y la toxicidad y la alcalinidad.

La disminución de la alcalinidad que se observa en las ozonizaciones catalíticas se debe principalmente a que los  $CO_3^{2-}$  y  $HCO_3^-$  se consumen al actuar como agentes secuestradores de radicales (scavengers) del tal modo que su acción inhibe la vía radicalaria del ozono durante los tratamientos.

A continuación se estudia cada uno de estos parámetros en base al tipo de ozonización aplicada (figuras 19, 20, 21, 22, 23 y 24).

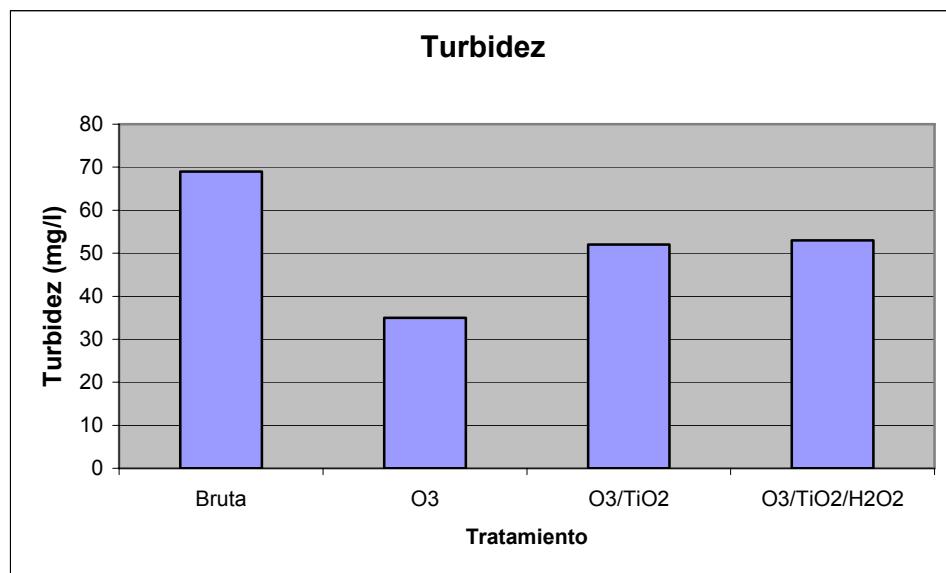


**Figura 19. COD de los diferentes tratamientos de ozonización aplicados**

Como se observa en la figura 19 tras el tratamiento  $O_3$  se reduce el COD un 39%, mientras que para los tratamientos  $O_3/TiO_2$  y  $O_3/TiO_2/H_2O_2$  se reduce un 52% y 26% respectivamente. Por tanto, la mayor reducción de COD se observa tras el tratamiento  $O_3/TiO_2$  con el que se logra reducir el COD por debajo de la mitad.

Esto se debe al uso del  $TiO_2$  como catalizador en cuya superficie se adsorbe parte del ozono y la materia orgánica en disolución. El ozono adsorbido actúa directamente sobre el sustrato también adsorbido o se descompone generando ROS, en especial el radical hidroxilo ( $OH\cdot$ ), que descomponen tanto la materia orgánica adsorbida como la que queda en disolución. También el ozono no adsorbido puede actuar sobre la materia orgánica adsorbida.

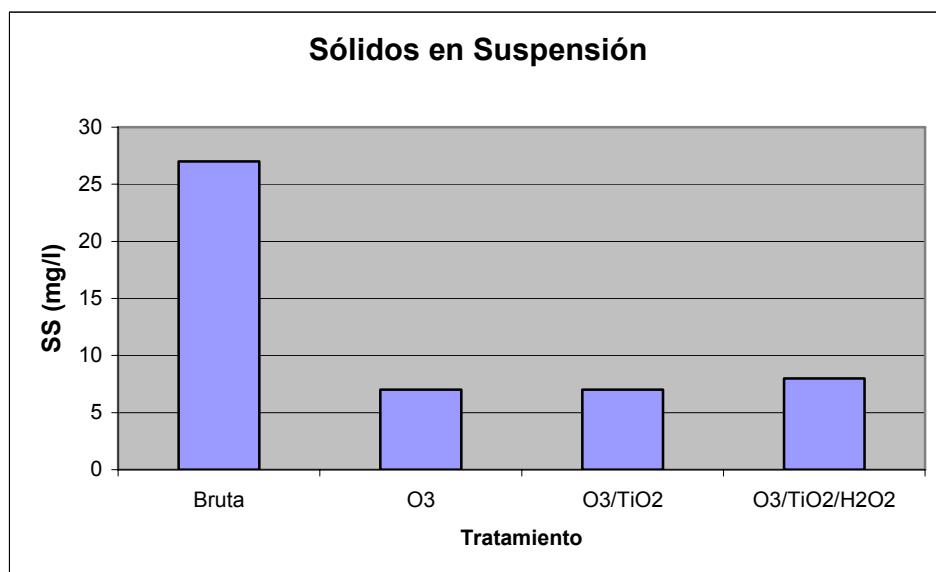
La menor reducción del COD en el tratamiento  $O_3/TiO_2/H_2O_2$  con respecto a los otros dos tratamientos se debe a que el peróxido de hidrógeno se descompone generando iones hidroxilo, los cuales son bases fuertes de Lewis, que inhiben la acción del catalizador ya que estos ocupan los mismos centros activos donde el  $O_3$  se descompone, de tal modo, que la generación de ROS disminuye y con ello la acción del ozono por vía radicalaria. El uso del  $O_3$  con  $H_2O_2$  es más efectivo en ausencia de catalizador.



**Figura 20. Turbiedad de los diferentes tratamientos de ozonización aplicados**

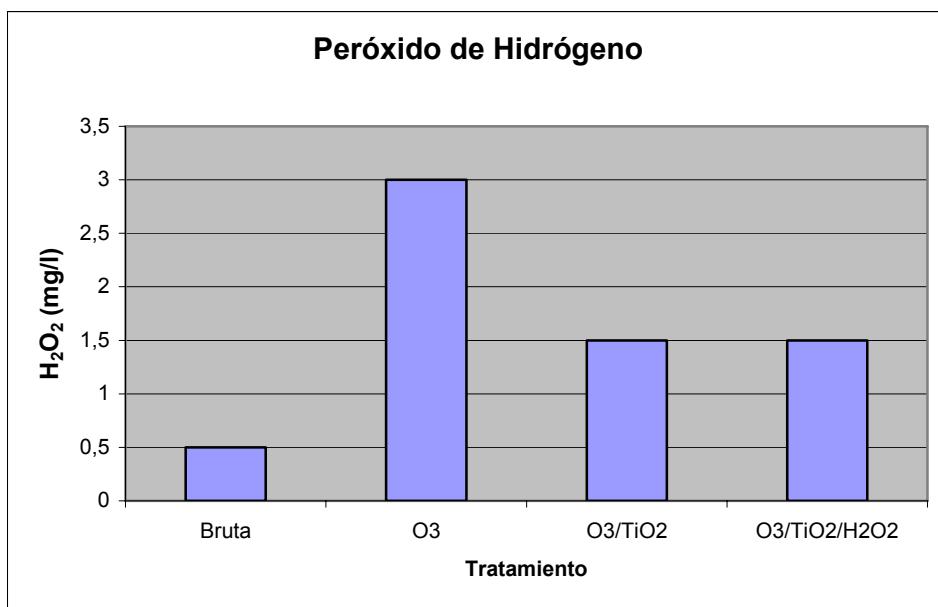
Como se refleja en la figura 20 tras el tratamiento  $O_3$  se consigue la mayor reducción en la turbidez de un 49%. Para las ozonizaciones catalíticas no se logra una reducción tan elevada debido a la presencia de restos de  $TiO_2$  que quedan en disolución. De hecho se observa que en ambos casos la reducción de la turbidez es prácticamente igual, de un 25% para el tratamiento  $O_3/TiO_2$  y de un 23% para el tratamiento  $O_3/TiO_2/H_2O_2$ .

La turbidez se relaciona con la pérdida de transparencia debida al efecto de partículas en suspensión y material coloidal. Las partículas coloidales que causan turbidez son mantenidas en suspensión por partículas de carga negativa que son neutralizadas por el ozono. El ozono además destruye los materiales coloidales por medio de la oxidación. La turbidez también está asociada con la existencia de la coagulación de materia coloidal.



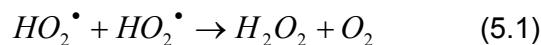
**Figura 21. SS de los diferentes tratamientos de ozonización aplicados**

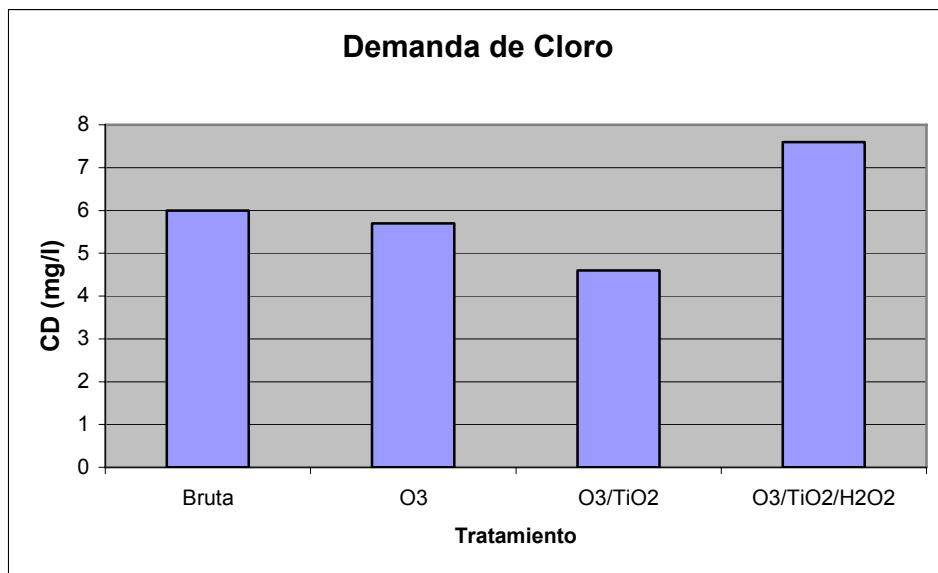
Como se muestra en la figura 21 los SS se reducen en torno a un 75% tras los tres tratamientos de ozonización aplicados. Los SS se mantienen en el agua debido a su naturaleza coloidal. Como se ha comentado anteriormente respecto a la turbidez la materia coloidal se mantiene en suspensión gracias a una serie de cargas negativas que le permiten tener una cierta afinidad con las moléculas del agua. Estas cargas son neutralizadas por la acción del ozono. Además el ozono también es capaz de actuar como oxidante con las partículas coloidales y eliminarlas. Los sólidos en suspensión (SS) causan la turbidez del agua, y en consecuencia, también están asociados con la existencia de la coagulación de materia coloidal.



**Figura 22. Concentración de  $H_2O_2$  en los diferentes tratamientos de ozonización aplicados**

En la figura 22 se observa que la concentración de  $H_2O_2$  aumenta como consecuencia de que éste se genera como subproducto tras la aplicación de todos los tratamientos de ozonización, tanto si se usa como reactivo como si no. Esto es debido a que los radicales  $HO_2^\bullet$ , generados en la descomposición del ozono, reaccionan con ellos mismos dando lugar a una molécula de peróxido de hidrógeno, según la reacción:

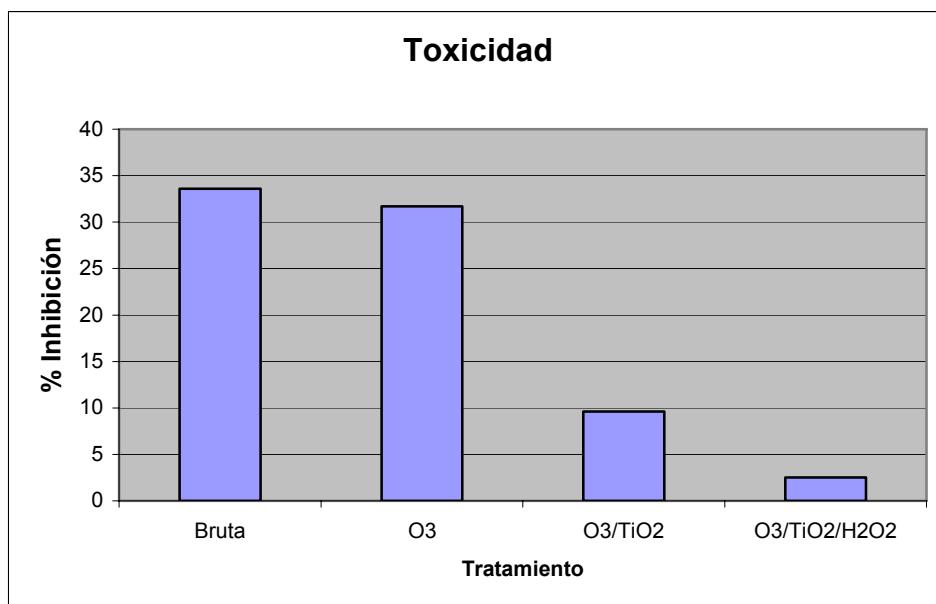




**Figura 23. CD de los diferentes tratamientos de ozonización aplicados**

La demanda de cloro (CD) es la cantidad mínima de cloro que es necesario añadir para que, tras la oxidación y desinfección, quede un determinado nivel de cloro residual (o libre) y de este modo, asegurar la calidad microbiológica del agua potable hasta el punto de consumo.

En la figura 23 se refleja que cada tratamiento produce un efecto diferente sobre la CD. El tratamiento O<sub>3</sub> no produce variación en la misma, a través del tratamiento O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> disminuye ligeramente, y mediante O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> se produce un ligero aumento. Esto muestra que cada tratamiento de ozonización genera unos subproductos diferentes que requieren una demanda de cloro distinta.



**Figura 24. Toxicidad de los diferentes tratamientos de ozonización aplicados**

Como se muestra en la figura 24 tras el tratamiento O<sub>3</sub> la toxicidad prácticamente no se reduce mientras que en las ozonizaciones catalíticas la toxicidad disminuye drásticamente consigiéndose reducciones en el porcentaje de inhibición del 71 y 93% para los tratamientos de O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectivamente. Esto muestra que la toxicidad de los subproductos formados tras el tratamiento con O<sub>3</sub> son igual de tóxicos que los compuestos presentes en la muestra inicialmente, al contrario de lo que sucede para las ozonizaciones catalíticas donde la toxicidad de los subproductos formados es claramente menor que los compuestos de origen.

Respecto a los parámetros microbiológicos analizados durante los tratamientos de ozonización.

**Tabla 17. Parámetros microbiológicos de muestras de agua superficial fortificada con plaguicidas en ensayos de ozonización**

PARÁMETROS MICROBIOLÓGICOS	Agua bruta	O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Escherichia Coli (UFC/100 ml)	3200	4	6
Enterococos (UFC/100 ml)	45	10	4

Se observa que las colonias de Escherichia Coli y Enterococos se reducen drásticamente. Sin embargo, tal y como se muestra en la tabla 17 no se llega a la completa eliminación de ambos tipos de bacterias tal y como establece el **RD 140/2003** en su **anexo I**. Las Escherichia Coli se reducen en mayor número que los Enterococos teniendo en cuenta el número de colonias iniciales en ambos casos.

Este resultado es muy importante ya que la eliminación de gérmenes patógenos es uno de los principales objetivos de los procesos de oxidación aplicados para la mejora de la calidad del agua en el tratamiento de dichas aguas.

### **Eliminación de plaguicidas**

En la tabla 18 se muestra cuales son las concentraciones de cada uno de los plaguicidas mencionados en ng/l (4.1 Toma de muestra y características) tanto en el agua bruta como en cada uno de los tratamientos de ozonización.

**Tabla 18. Concentración de plaguicidas (ng/l) en las muestras en ensayos de ozonización**

Grupo	Plaguicida	Bruta	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<i>Triazinas</i>	Simazina	554	443	471	388
	Atrazina	551	468	496	441
	Propazina	508	432	457	406
	Terbutilazina	514	488	437	360
	Prometon	492	344	418	320
	Ametrina	501	376	476	326
	Prometrina	489	367	465	342
	Terbutrina	514	488	437	360
	Desetilatrazina	593	474	534	356
<i>Organofosforados</i>	Paration metil	508	406	432	356
	Paration etil	507	304	406	279
	Clorpirifos	520	416	468	364
	Clorfenvinfos	492	246	271	197
	Dimetoato	608	456	547	304
<i>HCHs</i>	α-HCH	511	511	511	485
	β-HCH	519	519	519	467
	γ-HCH	521	495	521	495
	δ-HCH	504	479	504	454
<i>HCB</i>	Hexaclorobenceno	503	428	478	402
<i>Heptacloros</i>	Heptacloro	491	295	344	246
	Heptacloro epoxi A	495	421	470	371
	Heptacloro epoxi B	487	438	463	365
<i>Endosulfanes</i>	α-endosulfan	475	285	428	238
	Endosulfan sulfato	483	266	411	242
<i>Drines</i>	Endrin	486	437	437	389
	Dieldrin	508	406	483	381
	Isodrin	516	258	284	103
	Aldrin	512	307	307	154
<i>DDTs</i>	pp'-DDD	510	434	408	230
	op'-DDE	480	432	336	192
	op'-DDT	482	410	386	217
	pp'-DDT	482	410	386	193
<i>Anilinas</i>	3,4-dicloroanilina	658	132	66	0
	4-isopropilanilina	512	230	307	179
<i>Ureas</i>	Isoproturon	521	495	495	443
	Diuron	501	426	476	351
<i>Carbamato</i>	Molinato	551	468	468	413
<i>Nitroderivado</i>	Trifluralina	566	425	566	311
<i>Anilidas</i>	Alacloro	505	404	455	379
	Metolacloro	524	341	472	314
	Metoxicloro	519	389	467	363
<i>Clorofenooles</i>	Tetradifon	493	493	468	394
	Dicofol	568	398	511	426
<i>Bifenilclorado</i>	4,4'-diclorobenzofenona	519	415	441	415

**Tabla 19. Eliminación de plaguicidas (%) a través de tratamientos de ozonización**

Grupo	Plaguicida	%Eliminación tras O <sub>3</sub>	%Eliminación tras O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	%Eliminación tras O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<i>Triazinas</i>	Simazina	20	15	30
	Atrazina	15	10	20
	Propazina	15	10	20
	Terbutilazina	5	15	30
	Prometon	30	15	35
	Ametrina	25	5	35
	Prometrina	25	5	30
	Terbutrina	5	15	30
	Desetilatrazina	20	10	40
<i>Organofosforados</i>	Paration metil	20	15	30
	Paration etil	40	20	45
	Clorpirifos	20	10	30
	Clorfenvinfos	50	45	60
	Dimetoato	25	10	50
<i>HCHs</i>	α-HCH	0	0	5
	β-HCH	0	0	10
	γ-HCH	5	0	5
	δ-HCH	5	0	10
<i>HCB</i>	Hexaclorobenceno	15	5	20
<i>Heptacloros</i>	Heptacloro	40	30	50
	Heptacloro epoxi A	15	5	25
	Heptacloro epoxi B	10	5	25
<i>Endosulfanes</i>	α-endosulfan	40	10	50
	Endosulfan sulfato	45	15	50
<i>Drines</i>	Endrin	10	10	20
	Dieldrin	20	5	25
	Isodrin	50	45	80
	Aldrin	40	40	70
<i>DDTs</i>	pp'-DDD	15	20	55
	op'-DDE	10	30	60
	op'-DDT	15	20	55
	pp'-DDT	15	20	60
<i>Anilinas</i>	3,4-dicloroanilina	80	90	100
	4-isopropilanilina	55	40	65
<i>Ureas</i>	Isoproturon	5	5	15
	Diuron	15	5	30
<i>Carbamato</i>	Molinato	15	15	25
<i>Nitroderivado</i>	Trifluralina	25	0	45
<i>Anilidas</i>	Alacloro	20	10	25
	Metolacloro	35	10	40
	Metoxicloro	25	10	30
<i>Clorofenooles</i>	Tetradifon	0	5	20
	Dicofol	30	10	25
<i>Bifenilclorado</i>	4,4'-diclorobenzofenona	20	15	20

Como se observa en las tablas 19 y 20 los tratamientos de ozonización son efectivos para la eliminación de paration etil, clorfenvinilos, endosulfanes, heptacloro, aldrin, isodrin y las anilinas principalmente. En cambio no lo son para eliminar HCHs, hexaclorobenceno, endrin, dieldrin, tetradifon y derivados de la urea.

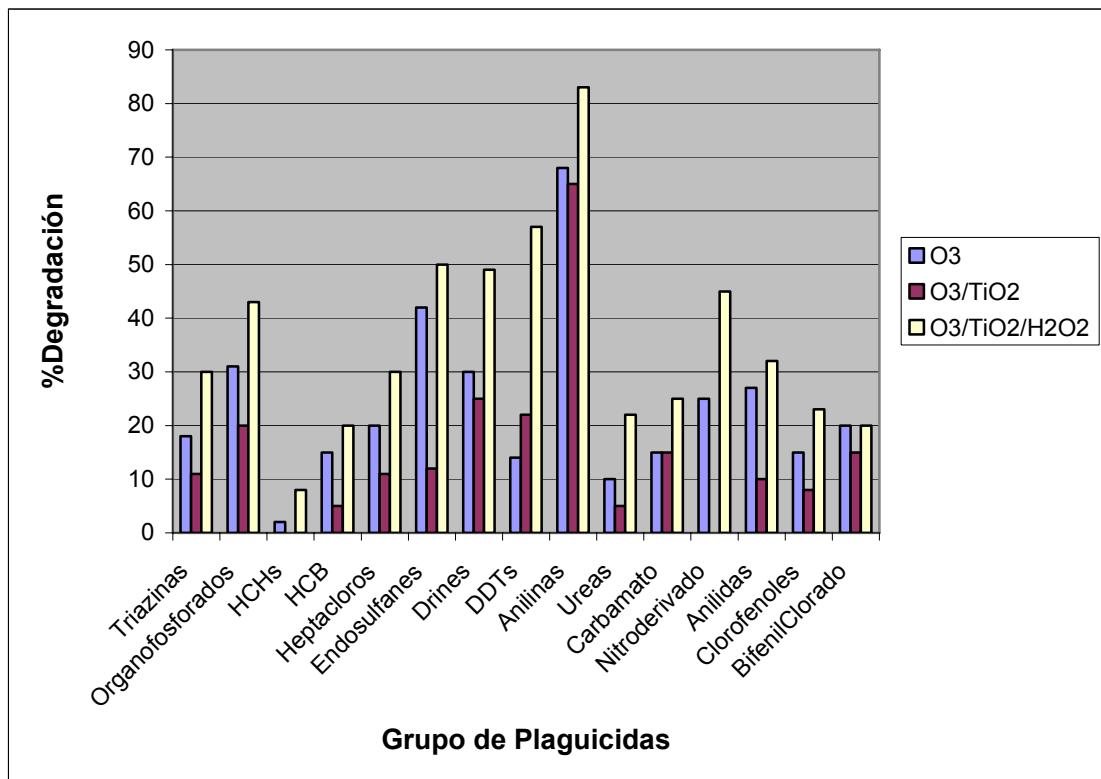
En la tabla 20 se muestran los porcentajes de eliminación medios para grupos de plaguicidas y el porcentaje medio para todos los plaguicidas en cada tratamiento.

**Tabla 20. Eliminación de los grupos de plaguicidas (%) a través de tratamientos de ozonización**

Grupo	%Eliminación tras $O_3$	%Eliminación tras $O_3/TiO_2$	%Eliminación tras $O_3/TiO_2/H_2O_2$
Triazinas	18	11	30
Organofosforados	31	20	43
HCHs	2	0	8
HCB	15	5	20
Heptacloros	20	11	30
Endosulfanes	42	12	50
Drines	30	25	49
DDTs	14	22	57
Anilinas	68	65	83
Ureas	10	5	22
Carbamato	15	15	25
Nitroderivado	25	0	45
Anilidas	27	10	32
Clorofenoles	15	8	23
BifenilClorado	20	15	20
<b>Promedio Global (%)</b>	<b>23</b>	<b>15</b>	<b>36</b>

A través de estos tratamientos de ozonización se consigue una degradación media de los plaguicidas estudiados de: 23% a través del tratamiento  $O_3$ , 15% a través del tratamiento  $O_3/TiO_2$ , y 36% a través del tratamiento  $O_3/TiO_2/H_2O_2$ .

A continuación se muestran gráficamente los resultados relativos a la eliminación de los plaguicidas mediante tratamientos de ozonización agrupados por familias en la figura 25.



**Figura 25. Porcentajes de degradación de los grupos de plaguicidas estudiados tras los tratamientos O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Se observa que en todos los casos el uso de peróxido de hidrógeno mejora el porcentaje de degradación de todos los grupos de plaguicidas analizados, excepto para la 4,4'-dclorobenzofenona donde dicho porcentaje es igual tanto para el tratamiento O<sub>3</sub> como O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Por otro lado, el porcentaje de degradación también es mayor para el tratamiento O<sub>3</sub> con respecto al tratamiento O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> con las excepciones de los DDTs, en cuyo caso si se obtiene una mayor degradación de los mismos con el uso de TiO<sub>2</sub> como catalizador, y el molinato donde en ambos tratamientos se obtiene el mismo grado de eliminación.

En contra de lo que sería previsible el uso de  $\text{TiO}_2$  no mejora el tratamiento  $\text{O}_3$  para la eliminación de plaguicidas, de hecho en la mayoría de los casos lo empeora. Tal y como se ha explicado en los resultados relativos a parámetros generales a priori el uso de  $\text{TiO}_2$  debería mejorar el tratamiento de  $\text{O}_3$ , ya que en su superficie se adsorbe el sustrato contaminante favoreciendo su degradación, y además en sus centros activos se produce la generación de ROS a partir de la descomposición del ozono.

Sin embargo, al pH de trabajo, el cual en todos los casos es aproximadamente 8, los iones  $\text{OH}^-$ , que son bases fuertes de Lewis, se adsorben en la superficie del catalizador impidiendo que lo hagan los contaminantes. Además, la presencia de cationes y aniones en el agua natural pueden competir con los plaguicidas en la adsorción sobre el  $\text{TiO}_2$  y disminuir la eficacia del tratamiento.

A continuación se hace un análisis del efecto de los tratamientos aplicados para cada grupo de plaguicidas estudiado.

#### Triazinas:

Con el tratamiento de  $\text{O}_3$  se obtienen porcentajes de degradación de un 5-30%, mientras que con la adición de  $\text{TiO}_2$  los porcentajes se reducen a un 5-15%. Los mejores resultados se obtienen con el uso combinado de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  donde los porcentajes oscilan entre un 20-40%. Las triazinas más difíciles de degradar son: atrazina, propazina, terbutilazina y terbutrina.

#### Organofosforados:

Los porcentajes de degradación para el tratamiento de  $\text{O}_3$  oscilan entre un 20-50%, los cuales se reducen con la presencia de  $\text{TiO}_2$  hasta alcanzar unos porcentajes de un 10-45%. La presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mejora la degradación de los plaguicidas entre un 30-60%. La máxima degradación se consigue para el clorfenvinfos, mientras que los plaguicidas más resistentes a los tratamientos son paration metil y clorpirifos.

### HCHs y HCB:

En relación a los distintos isómeros del HCH se obtienen porcentajes de degradación muy bajos o nulos. Para el tratamiento  $O_3$  la máxima degradación alcanzada es de un 5%, mientras que para el tratamiento  $O_3/TiO_2$  no se consigue prácticamente degradar ninguno de los isómeros del HCH. La adición de  $H_2O_2$  mejora ligeramente la degradación de los isómeros HCH hasta alcanzar un máximo en la degradación de un 10%. Estos valores tan bajos se deben a que estos plaguicidas poseen una estructura química muy simétrica que les proporciona gran estabilidad. El HCB presenta unos resultados ligeramente mejores que varían entre un 5%, para el tratamiento  $O_3$ , y un 20% para el tratamiento  $O_3/TiO_2/H_2O_2$ .

La gran resistencia a la degradación del HCB, al igual que ocurre con el resto de compuestos aromáticos, se debe a la estabilidad química del anillo de benceno.

### Heptacloros:

La degradación de los heptacloros para el tratamiento  $O_3$  oscila entre un 10-40%. Nuevamente la adición de  $TiO_2$  reduce los porcentajes de degradación hasta un 5-30%, mientras que para el tratamiento de  $O_3/TiO_2/H_2O_2$  se alcanzan los mayores porcentajes de degradación, los cuales se encuentran entre un 25-50%. Además se comprueba que se obtienen menores porcentajes de degradación en los heptacloros epoxi.

### Endosulfanes:

El mayor porcentaje de degradación para ambos endosulfanes es de un 50% el cual se consigue mediante el tratamiento  $O_3/TiO_2/H_2O_2$ , mientras que el menor porcentaje se observa con el tratamiento  $O_3/TiO_2$ , obteniéndose una degradación del 10-15%. La adición de  $TiO_2$  no empeora tanto la efectividad del tratamiento  $O_3$  en comparación al resto de plaguicidas anteriormente mencionados ya que el porcentaje de degradación no se reduce tanto.

### Drines:

Se observa que endrin y dieldrin, isómeros entre sí, se degradan mucho menos que isodrin y aldrin, los cuales también son isómeros entre sí. Se consiguen porcentajes de degradación muy elevados para estos dos últimos plaguicidas con el tratamiento  $O_3/TiO_2/H_2O_2$ , 80% para isodrin y 70% para aldrin, mientras que para endrin y dieldrin sólo se obtienen porcentajes de degradación de un 20 y 25% respectivamente para el mismo tratamiento.

Se observa que el porcentaje de degradación del aldrin no varía si se añade  $TiO_2$  al tratamiento  $O_3$ . Este porcentaje de degradación tiene un valor del 40%. Para isodrin, la presencia de  $TiO_2$  únicamente reduce el porcentaje de degradación un 5%, de un 50 a un 45%.

Los porcentajes de degradación para endrin y dieldrin son de un 10 y 20% para el tratamiento  $O_3$ , mientras que para el tratamiento  $O_3/TiO_2$  son de un 5 y 10% respectivamente para estos plaguicidas.

### DDTs:

Rompiendo la norma que se cumple en el resto de grupos de plaguicidas, la presencia de  $TiO_2$  mejora el tratamiento con  $O_3$  aumentando el porcentaje de degradación de todos los DDTs. Para el tratamiento  $O_3$  se logran porcentajes entre un 10-15%, mientras que para el tratamiento  $O_3/TiO_2$  éstos varían entre un 20-30%. En línea a lo observado anteriormente, la presencia de  $H_2O_2$  mejora el tratamiento obteniéndose valores entre un 55-60%.

### Anilinas:

Se obtienen porcentajes muy satisfactorios en la aplicación del tratamiento  $O_3/TiO_2/H_2O_2$  llegándose a degradar completamente la 3,4-dicloroanilina. La 4-isopropilanilina se degrada un 65% para el mismo tratamiento. Para el tratamiento  $O_3/TiO_2$  la 3,4-dicloroanilina se degrada un 90% y la 4-isopropilanilina un 40%, siendo éste el menor valor obtenido para ambos compuestos en los tres tratamientos. Por último, para el tratamiento  $O_3$  se alcanzan unos porcentajes de degradación del 80 y 55% para la 3,4-isopropilanilina y la 4-isopropilanilina respectivamente.

Ureas:

Isoproturon y diuron, compuestos derivados de la urea, se degradan sólo ligeramente con cualquiera de los tres tratamientos, siendo el porcentaje más elevado el obtenido a partir de la combinación de los tres reactivos (30%).

Anilidas:

Para el tratamiento  $O_3$ , los porcentajes de degradación son aceptables, variando entre un 25-35%. La adición de  $TiO_2$  disminuye el grado de degradación hasta un 10% en todos los casos, mientras que la presencia de los tres reactivos mejora los resultados hasta un 25-40%.

Resto de plaguicidas:

En general, para el resto de plaguicidas molinato, trifluralina, tetradifon, dicofol y 4,4-diclorobenzofenona, se cumple el patrón observado en los grupos de plaguicidas analizados anteriormente, es decir, el uso de  $O_3$  en combinación con el  $TiO_2$  empeora los resultados frente a un tratamiento donde únicamente se usa  $O_3$ , mientras que a través del tratamiento de  $O_3/TiO_2/H_2O_2$  se consiguen los mejores porcentajes de degradación.

### 5.3 Tratamientos de fotocatálisis

En la tabla 21 se resumen los datos relativos a los parámetros físico-químicos de muestras de agua superficial fortificada con plaguicidas en ensayos de fotocatálisis.

**Tabla 21. Parámetros físico-químicos de muestras de agua superficial fortificada con plaguicidas en ensayos de fotocatálisis**

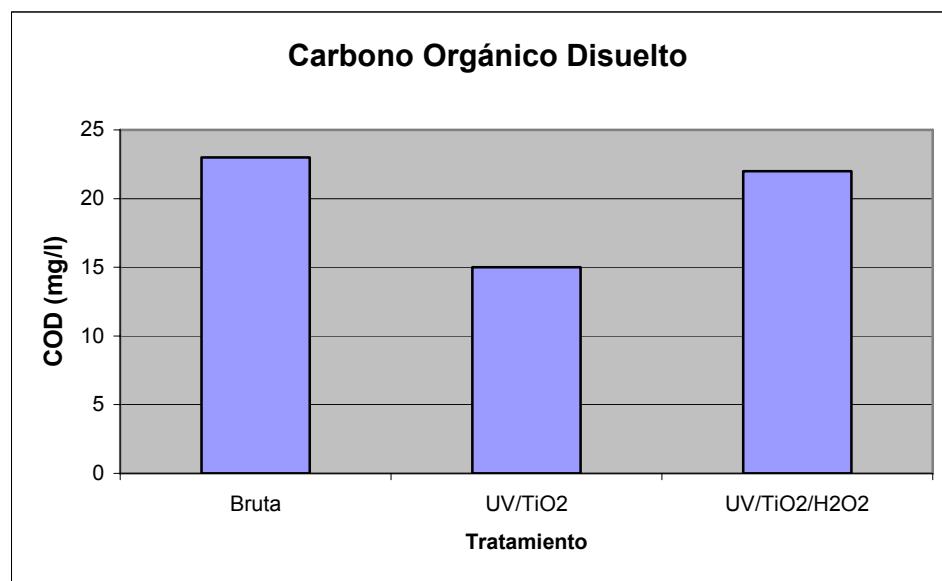
PARÁMETROS FÍSICOS	Agua bruta	UV/TiO <sub>2</sub>	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Color aparente (PCU)	15	65	83
Color verdadero (PCU)	0	0	0
Conductividad (μS/cm)	788	756	509
pH	8,0	8,0	8,0
Sólidos en suspensión (mg/l)	27	7	5
Turbidez (FTU)	69	54	56
PARÁMETROS QUÍMICOS	Agua bruta	UV/TiO <sub>2</sub>	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Parámetros Generales</b>			
Alcalinidad (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	220	90	235
Amonio (mgN-NH <sub>3</sub> /l)	0,15	0,02	0,15
COD (mgC/l)	23	15	22
Cianuro (mg/L)	0,002	0,002	0,002
Cloruros (mg/l)	63,8	66,4	65,0
Demanda de Cloro (mg/l)	6	1	55,6
Dureza Calcio (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	8	44	27
Dureza Magnesio (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	100	65	54
Dureza Total (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	108	109	81
Fluoruros (mg/l)	0,1	< 0,1	< 0,1
Fósforo (mg/l)	0,8	0,4	0,2
Fosfatos (mg/l)	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Hierro (μg/L)	267	134	176
Nitratos (mg/l)	10,8	11,6	11,4
Oxígeno disuelto (mg/l)	9,9	6,6	9,9
Peróxido de hidrógeno (mg/l)	0,5	4,0	0,5
Sulfatos (mg/l)	98,0	101,0	99,2
Toxicidad (% inhibición)	33,6	18,9	43,3

Como se observa en la tabla 21 y al igual que ocurre con los tratamientos de ozonización, no se aprecian variaciones significativas en los dos tratamientos de fotocatálisis aplicados en la mayoría de los parámetros físico-químicos analizados: pH, conductividad, color, oxígeno disuelto, dureza, así como en las concentraciones de amonio, cianuro, hierro, fósforo y aniones en disolución.

Sin embargo, si se observan variaciones significativas en la alcalinidad, el Carbono Orgánico Disuelto (COD), la turbidez, los sólidos en suspensión (SS) la concentración de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), la demanda de Cloro (CD) y la toxicidad.

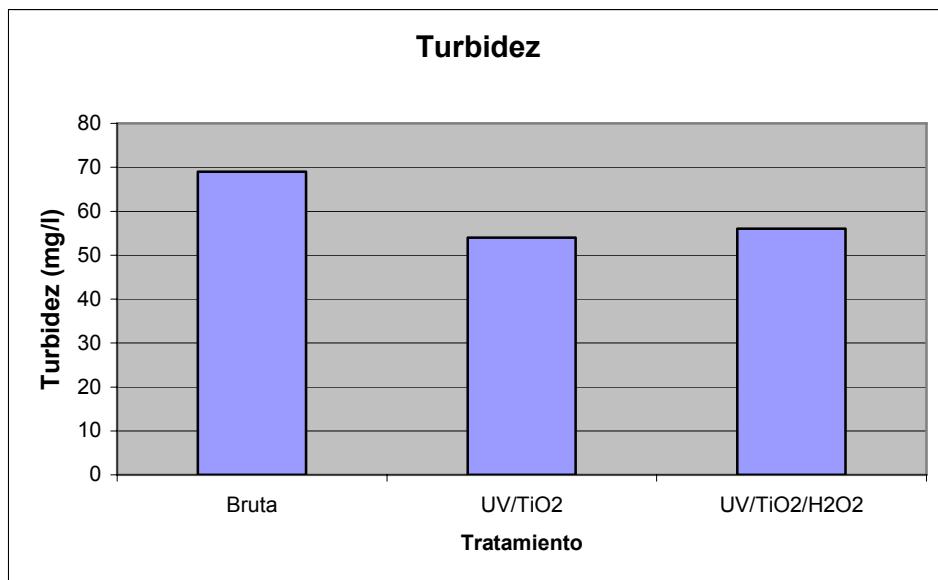
Al igual que ocurre con las ozonizaciones catalíticas para el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> también hay un descenso de la alcalinidad consecuencia de la acción de  $CO_3^{2-}$  y  $HCO_3^-$  que actúan como agentes secuestradores de radicales.

A continuación se estudia de forma más detallada cada uno de estos parámetros para los dos tratamientos de fotocatálisis (figuras 26, 27, 28, 29, 30, 31).



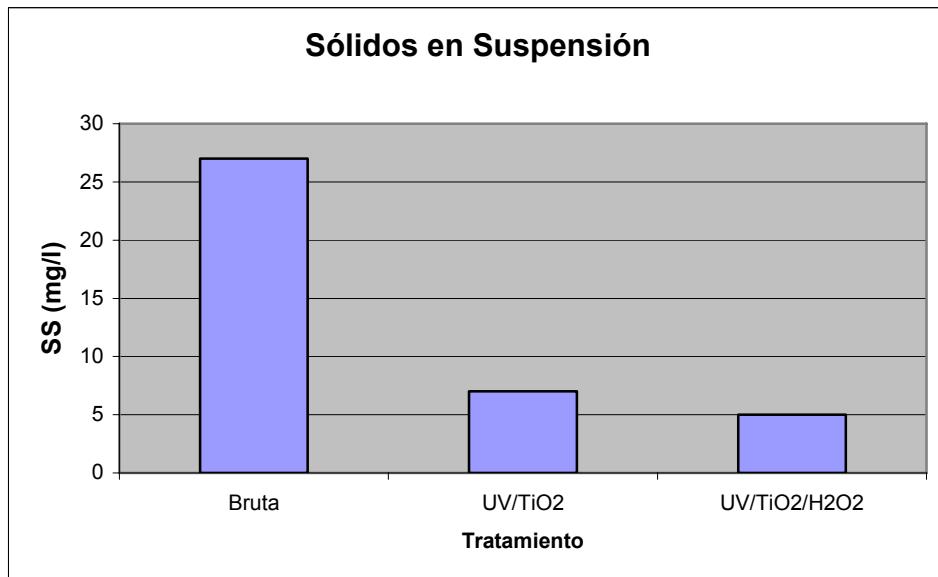
**Figura 26. COD en los tratamientos de fotocatálisis aplicados**

Como se muestra en la figura 26 para el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> se consigue reducir el COD hasta un 35%, mientras que para el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no se reduce prácticamente. Al igual que se ha comentado con los tratamientos de ozonización, la presencia de iones OH<sup>-</sup> inhibe los centros activos del catalizador impidiendo que estos actúen con el ozono. De tal modo que el ozono no puede descomponerse generando ROS ni puede adsorberse en el catalizador para descomponer los sustratos que también han sido adsorbidos por éste. La presencia de OH<sup>-</sup> es mayor en el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donde la presencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> genera más de estos iones que dificultan aún más la actividad del catalizador al inhibir más de sus centros activos.



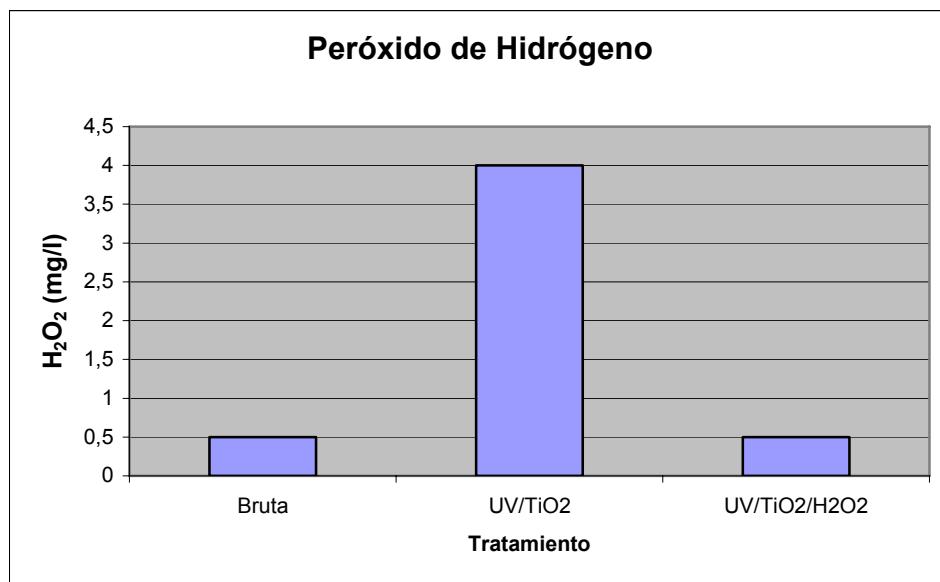
**Figura 27. Turbidez en los tratamientos de fotocatálisis aplicados**

La figura 27 muestra que el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> se reduce la turbidez un 22% y para el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> un 19%. La reducción de la turbidez en ambos casos no es demasiado elevada debido a la presencia de restos de TiO<sub>2</sub> igual que ocurre con los tratamientos basados en ozono. La disminución de la turbidez se debe a la oxidación de la materia coloidal por efecto de la radiación UV.



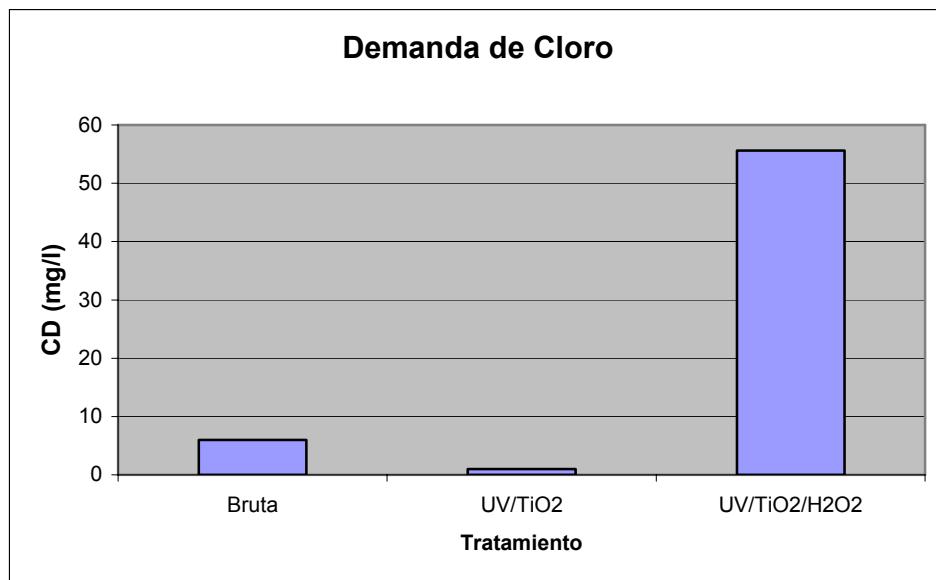
**Figura 28. SS en los tratamientos de fotocatálisis aplicados**

Tal y como se refleja en la figura 28 se observan reducciones muy elevadas en los SS en ambos tratamientos, de un 74% para el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> y de un 81% para el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estos valores son consecuencia de la eliminación de la materia coloidal mediante la oxidación fotocatalítica y la coagulación.



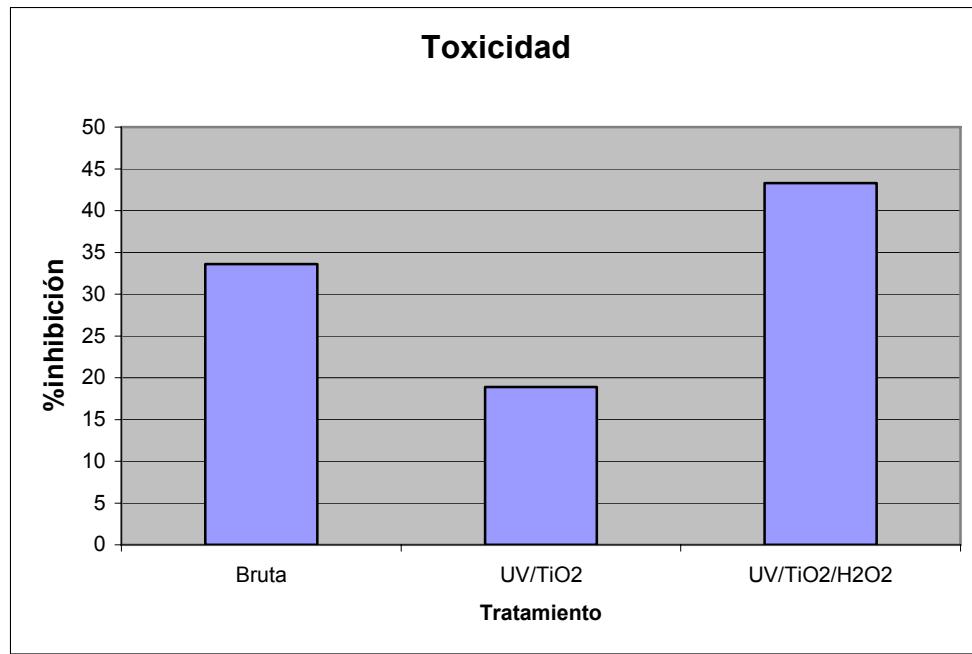
**Figura 29. Evolución de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en los dos tratamientos de fotocatálisis aplicados**

En la figura 29 se aprecia que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se genera como subproducto de las reacciones fotocatalíticas, sin embargo, en el tratamiento donde se añade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como reactivo este se consume casi en su totalidad.



**Figura 30. Evolución de la CD en los diferentes tratamientos de fotocatálisis aplicados**

En la figura 30 se observa que el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> reduce la CD en un 83%, mientras que con el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta como consecuencia de distintos subproductos formados tras la aplicación del mismo.



**Figura 31. Evolución de la toxicidad en los diferentes tratamientos de fotocatálisis aplicados**

Como se observa en la figura 31 el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> reduce la toxicidad hasta un 44%, mientras que con el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la toxicidad aumenta un 29% como consecuencia de la generación de subproductos más tóxicos que los iniciales. Este hecho se produce en otros trabajos de investigación relativos a la aplicación de estos tratamientos fotocatalíticos.

Respecto a los parámetros microbiológicos analizados durante los tratamientos de fotocatálisis.

**Tabla 22. Parámetros microbiológicos de muestras de agua superficial fortificada con plaguicidas en ensayos de fotocatálisis**

PARÁMETROS MICROBIOLÓGICOS	Agua bruta	UV/TiO <sub>2</sub>	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Escherichia Coli (UFC/100 ml)	13	0	0
Enterococos (UFC/100 ml)	120	0	0

En la tabla 22 se muestra que tras los tratamientos de fotocatálisis se observa que las colonias de Escherichia Coli y Enterococos se reducen al completo, tal y como establece el **RD 140/2003** en su **anexo I**, al contrario de lo que sucede con los tratamientos basados en ozono donde algunas colonias de ambas bacterias perviven tras los mismos.

### **Plaguicidas**

En la tabla 23 se muestra cuales son las concentraciones de cada uno de los plaguicidas mencionados en el punto “4.1 Toma de muestra y características” tanto en el agua bruta como en cada uno de los tratamientos de fotocatálisis.

**Tabla 23. Concentración de plaguicidas (ng/l) en las muestras en ensayos de fotocatálisis**

Grupo	Plaguicida	Inicial	UV/TiO <sub>2</sub>	UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Triazinas</b>	Simazina	554	305	277
	Atrazina	551	358	331
	Propazina	508	330	305
	Terbutilazina	524	262	262
	Prometon	492	271	271
	Ametrina	501	225	225
	Prometrina	489	220	220
	Terbutrina	514	231	206
	Desetilatrazina	593	385	356
<b>Organofosforados</b>	Paration metil	508	51	51
	Paration etil	507	228	228
	Clorpirifos	520	104	104
	Clorfenvinfos	492	295	221
	Dimetoato	608	274	243
<b>HCHs</b>	α-HCH	511	409	409
	β-HCH	519	441	441
	γ-HCH	521	443	417
	δ-HCH	504	428	428
<b>HCB</b>	Hexaclorobenceno	503	327	327
<b>Heptacloros</b>	Heptacloro	491	246	246
	Heptacloro epoxi A	495	347	347
	Heptacloro epoxi B	487	341	341
<b>Endosulfanes</b>	α-endosulfan	475	48	0
	Endosulfan sulfato	483	459	435
<b>Drines</b>	Endrin	486	243	243
	Dieldrin	508	356	356
	Isodrin	516	206	0
	Aldrin	512	230	26
<b>DDTs</b>	pp'-DDD	510	332	102
	op'-DDE	480	288	144
	op'-DDT	482	313	96
	pp'-DDT	482	386	145
<b>Anilinas</b>	3,4-dicloroanilina	658	0	0
	4-isopropilanilina	512	0	0
<b>Ureas</b>	Isoproturon	521	78	78
	Diuron	501	125	125
<b>Carbamato</b>	Molinato	551	248	165
<b>Nitroderivado</b>	Trifluralina	566	255	170
<b>Anilidas</b>	Alacloro	505	253	177
	Metolacloro	524	262	210
	Metoxicloro	519	234	130
<b>Clorofenoles</b>	Tetradifon	493	296	296
	Dicofol	568	57	57
<b>Bifenilclorado</b>	4,4'-diclorobenzofenona	519	493	363

Tabla 24. Eliminación de plaguicidas (%) a través de tratamientos de fotocatálisis

Grupo	Plaguicida	%Eliminación tras UV/TiO <sub>2</sub>	%Eliminación tras UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Triazinas</b>	Simazina	45	50
	Atrazina	35	40
	Propazina	35	40
	Terbutilazina	50	50
	Prometon	45	45
	Ametrina	55	55
	Prometrina	55	55
	Terbutrina	55	60
	Desetilatrazina	35	40
<b>Organofosforados</b>	Paration metil	90	90
	Paration etil	55	55
	Clorpirifos	80	80
	Clorfenvinfos	40	55
	Dimetoato	55	60
<b>HCHs</b>	α-HCH	20	20
	β-HCH	15	15
	γ-HCH	15	20
	δ-HCH	15	15
<b>HCB</b>	Hexaclorobenceno	35	35
<b>Heptacloros</b>	Heptacloro	50	50
	Heptacloro epoxi A	30	30
	Heptacloro epoxi B	30	30
<b>Endosulfanes</b>	α-endosulfan	90	100
	Endosulfan sulfato	5	10
<b>Drines</b>	Endrin	50	50
	Dieldrin	30	30
	Isodrin	60	100
	Aldrin	55	95
<b>DDTs</b>	pp'-DDD	35	80
	op'-DDE	40	70
	op'-DDT	35	80
	pp'-DDT	20	70
<b>Anilinas</b>	3,4-dicloroanilina	100	100
	4-isopropilanilina	100	100
<b>Ureas</b>	Isoproturon	85	85
	Diuron	75	75
<b>Carbamato</b>	Molinato	55	70
<b>Nitroderivado</b>	Trifluralina	55	70
<b>Anilidas</b>	Alacloro	50	65
	Metolacloro	50	60
	Metoxicloro	55	75
<b>Clorofenooles</b>	Tetradifon	40	40
	Dicofol	90	90
<b>Bifenilclorado</b>	4,4'-diclorobenzofenona	5	30

Como se observa en las tablas 24 y 25 los tratamientos fotocatalíticos son muy efectivos para la eliminación de paration metil, clorpirimifos, heptacloro,  $\alpha$ -endosulfan, 3,4-dicloroanilina, 4-isopropilanilina y dicofol. La menor efectividad de estos tratamientos tiene lugar en la degradación de HCHs, endosulfán-sulfato y 4,4'-diclorobenzofenona.

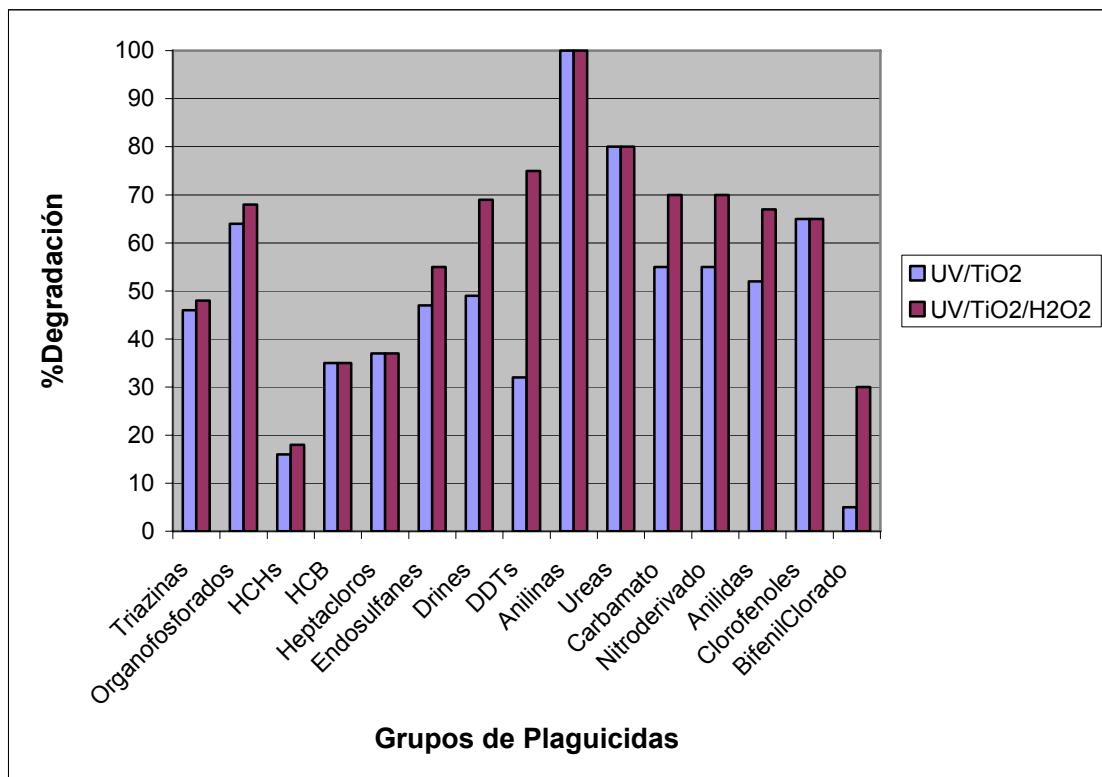
**Tabla 25. Eliminación de los grupos de plaguicidas (%) a través de tratamientos de fotocatálisis**

Grupo	%Eliminación tras UV/TiO <sub>2</sub>	%Eliminación tras UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Triazinas	46	48
Organofosforados	64	68
HCHs	16	18
HCB	35	35
Heptacloros	37	37
Endosulfanes	47	55
Drines	49	69
DDTs	32	75
Anilinas	100	100
Ureas	80	80
Carbamato	55	70
Nitroderivado	55	70
Anilidas	52	67
Clorofenoles	65	65
BifenilClorado	5	30
<b>Promedio Global (%)</b>	<b>49</b>	<b>59</b>

A través de estos tratamientos se consigue una degradación media de los plaguicidas estudiados de: 49% a través del tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> y 59% a través del tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Según estos resultados, los tratamientos fotocatalíticos realizados son más efectivos en la degradación del conjunto de plaguicidas estudiados que los tratamientos de ozonización.

A pesar de que el tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  mejora el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>, en realidad no todos los plaguicidas estudiados se degradan más tras la adición de este reactivo ya que en muchos casos los porcentajes de degradación en ambos tratamientos son iguales. Dicha mejora sólo se observa en algunos plaguicidas que justifican la diferencia de degradación global entre un tratamiento y otro.

A continuación se muestran gráficamente los resultados relativos a la eliminación de los plaguicidas mediante los tratamientos de fotocatálisis agrupados por familias en la figura 32.



**Figura 32. Porcentajes de degradación de los grupos de plaguicidas estudiados tras los tratamientos UV/TiO<sub>2</sub> y UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

A continuación se hace un análisis del efecto de los tratamientos de fotocatálisis aplicados para cada grupo de plaguicidas estudiado.

### Triazinas:

Las triazinas se degradan de media casi un 50% siendo prácticamente igual el porcentaje de degradación independientemente del tratamiento usado, es decir, el uso de  $H_2O_2$  no mejora el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>. Al igual que ocurre con los tratamientos basados en ozono, atrazina y propazina son los plaguicidas más difíciles de degradar, y para el caso de la fotocatálisis, la desetilatrazina. Estos tres plaguicidas tienen asociados unos porcentajes de degradación de un 35-40% considerando los dos tratamientos de fotocatálisis.

### Organofosforados:

Los porcentajes de degradación varían entre un 40-90%. Al contrario que sucede en los tratamientos basados en ozono, paration metil y clorpirifos son los plaguicidas de este grupo que mejor se degradan, se consiguen para ambos tratamientos porcentajes del 90 y 80% respectivamente. La degradación media del conjunto de organofosforados es prácticamente igual en ambos tratamientos siendo ligeramente mayor al usar  $H_2O_2$ .

### HCHs y HCB:

Ambos son los dos grupos de plaguicidas más difíciles de degradar al igual que ocurre con los tratamientos basados en ozono, sin embargo, con los tratamientos fotocatalíticos se obtienen unos porcentajes de degradación mayores. Para los HCHs los porcentajes de degradación oscilan entre un 15-20%, mientras que para el HCB el porcentaje es igual al 35% para ambos tratamientos. Para los dos grupos de plaguicidas la adición de  $H_2O_2$  no mejora el proceso.

### Heptacloros:

En ambos tratamientos la degradación del heptacloro es del 50%, mientras que los dos heptacloros epoxi, más difíciles de degradar, sólo se degradan un 30% en todos los casos. La adición de peróxido de hidrógeno a este proceso no mejora en ningún caso los porcentajes de degradación de estos plaguicidas.

### Endosulfanes:

Mediante los tratamientos de fotocatálisis el comportamiento de los dos endosulfanes estudiados no es igual al observado en los tratamientos de ozonización, los cuales se degradan prácticamente en la misma medida para cada una de las tres ozonizaciones. Sin embargo, el  $\alpha$ -endosulfán se degrada un 90 y 100% para los tratamientos de UV/TiO<sub>2</sub> y UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> respectivamente, y el endosulfán sulfato se degrada únicamente un 5 y 10% para estos mismo tratamientos fotocatalíticos. Ambos plaguicidas experimentan una mejora del 5% con la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que no compensa su uso.

### Drines:

Nuevamente al igual que ocurría con los tratamientos de ozonización, endrín y dieldrín, isómeros entre sí, se degradan mucho menos que isodrín y aldrín los cuales también son isómeros entre sí. Los porcentajes de degradación para endrín y dieldrín no superan el 50% y la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no supone una mejora en la eficacia de los mismos. No obstante, para isodrín y aldrín se obtienen porcentajes mayores llegándose a degradar totalmente el isodrín con el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para este mismo tratamiento el aldrín se degrada hasta un 95%. En relación a estos dos plaguicidas la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> si supone una clara mejora en su degradación con respecto a la no adición de este reactivo.

### DDTs:

Para el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> se consiguen unos porcentajes que varían entre un 20-40%, dichos porcentajes se mejoran ampliamente tras la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hasta alcanzar una degradación del 70-80% al igual que sucedía con los tratamientos basados en ozono, con la excepción de que para los tratamientos fotocatalíticos se consiguen mejores resultados.

### Anilinas:

Para ambos tratamientos se consigue la completa degradación de 3,4-dicloroanilina y 4-isopropilanilina con lo que no es necesaria la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para mejorar el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> a diferencia de los tratamientos de ozonización donde sólo se consigue degradar totalmente la 3,4-dicloroanilina haciendo uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### Ureas:

Isoproturon y diuron, compuestos derivados de la urea, se degradan entre un 75-85% independientemente de si se hace uso o no del  $H_2O_2$ . La degradación mediante tratamientos fotocatalíticos es claramente más satisfactoria que la obtenida con los tratamientos de ozonización donde el mayor porcentaje alcanzado es de un 30% para el tratamiento  $O_3/TiO_2/H_2O_2$ .

### Anilidas:

Para las tres anilidas se logran porcentajes de degradación del 50-55% que son mejorados con la adición de  $H_2O_2$  con el que se alcanza un nuevo intervalo de degradación del 60-75%. En consonancia con lo observado, con los tratamientos fotocatalíticos se consigue una mayor degradación de la anilidas que con los tratamientos de ozonización.

### Resto de plaguicidas:

Para el resto de plaguicidas, molinato, trifluralina, tetradifon, dicofol y 4,4-diclorobenzofenona se obtienen resultados dispares entre sí. Tanto molinato como trifluralina se degradan un 50%, y un 70% con la presencia de  $H_2O_2$ . Por otro lado, para los clorofenoles estudiados, tetradifon y dicofol, el grado de degradación no varía con la adición de  $H_2O_2$ . Para el tetradifon el porcentaje de degradación es de un 40% y para el dicofol de un 90%. En el caso de la 4,4-diclorbenzofenona, si se aprecia una mejora en la degradación con el uso de  $H_2O_2$  del 25%.

## 6 Conclusiones

A continuación se resumen las principales conclusiones obtenidas como consecuencia de la aplicación de los diferentes procesos de oxidación aplicados para mejorar la calidad del agua de abastecimiento:

Respecto a los parámetros físicos-químicos obtenidos tras los tratamientos basados en ozono y de fotocatálisis:

- No hay variaciones significativas en la mayoría de los parámetros físico-químicos analizados tanto en los tratamientos de ozonización como de fotocatálisis a excepción de los siguientes parámetros: COD, turbidez, SS,  $H_2O_2$ , CD y toxicidad.
- De entre todos los tratamientos aplicados la mayor reducción de COD se observa tras el tratamiento  $O_3/TiO_2$  con el que se logra reducir el COD por debajo de la mitad. Para la fotocatálisis la mayor reducción del COD se logra a través del tratamiento  $UV/TiO_2$  (35%). La adición de  $H_2O_2$  en ambos tipos de tratamientos no sólo no mejora la reducción del COD sino que la aumenta.
- El tratamiento  $O_3$  reduce la turbiedad casi un 50% mientras que en las ozonizaciones catalíticas esta reducción es menor como consecuencia de la presencia de  $TiO_2$ , no supera en ambas el 25%. La reducción de la turbiedad para los tratamientos fotocatalíticos es similar a la de las ozonizaciones catalíticas como consecuencia de que en ambos también se hace uso de  $TiO_2$ .
- Los SS se reducen en torno a un 75% para los tratamientos de ozonización como consecuencia de la acción oxidativa del ozono sobre la material coloidal. Dentro de los tratamientos fotocatalíticos se logra una reducción del 81% para el tratamiento  $UV/TiO_2/H_2O_2$ .
- En ambos tipos de tratamientos, ozonización y fotocatálisis, se genera  $H_2O_2$  como subproducto de las reacciones. En base a la cantidad generada éste se descompone en mayor o menor medida, habiendo una dosis óptima a partir de la cual su descomposición no se ve favorecida y reduce la eficacia del tratamiento.

- El tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> es el que más consigue reducir la CD (83%) ya que el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en este tratamiento la eleva notablemente como consecuencia de los subproductos generados durante el tratamiento. La CD sólo se consigue reducir ligeramente por la acción de los tratamientos O<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, mientras que para el tratamiento O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sufre un pequeño aumento, consecuencia también de los subproductos formados.
- El tratamiento O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es el que más reduce la toxicidad (93%), la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mejora considerablemente el tratamiento O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, mientras que el tratamiento O<sub>3</sub> no reduce prácticamente la toxicidad de la muestra. El tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> reduce la toxicidad un 44%, sin embargo, en el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la toxicidad aumenta un 29% como consecuencia de la generación de subproductos más tóxicos que los iniciales.

Conclusiones relativas a la eliminación de plaguicidas mediante tratamientos de oxidación avanzada:

- Los tratamientos de ozonización y los fotocatalíticos permiten una degradación parcial de los plaguicidas estudiados, siendo en general los fotocatalíticos más efectivos que los de ozonización.
- Los plaguicidas que se eliminan de forma más efectiva a través de los tratamientos de ozonización son paration etil, clorfenvinfos, heptacloro, endosulfanes, isodrin, aldrin y anilinas, y los que menos HCHs, hexaclorobenceno, endrin, dieldrin, tetradifon y derivados de la urea.
- Los plaguicidas que se eliminan de forma más efectiva a través de los tratamientos fotocatalíticos son paration metil, clorpirimifos, heptacloro, α-endosulfan, 3,4-dicloroanilina, 4-isopropilanilina y dicofol, y los que menos HCHs, endosulfan-sulfato y 4,4'-diclorobenzofenona.
- La adición de TiO<sub>2</sub> empeora el tratamiento O<sub>3</sub> para todos los grupos de plaguicidas exceptuando los DDTs. Para el tratamiento O<sub>3</sub> se consigue una degradación media del 23% mientras que para el tratamiento O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> del 15%. Sin embargo, la adición conjunta de TiO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al tratamiento O<sub>3</sub> mejora la degradación de todos los grupos de plaguicidas estudiados (36%).

- Para el tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> se consigue una degradación media del 49% que es mejorada si se añade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (59%). La adición de peróxido de hidrógeno al sistema UV/TiO<sub>2</sub> no supone una mejora notable en la eliminación de muchos de los plaguicidas, solamente clorpirifos, isodrin, aldrin, DDTs, molinato, trifluralina, aacloro, metoxicloro y 4,4 diclorobenzofenona, para los cuales se consigue al menos una mejora del 15%.
- En base a los resultados obtenidos se concluye que no hay un tratamiento definitivo que sea efectivo para la degradación de todos los parámetros estudiados. En relación a los tratamientos basados en el ozono y su acción sobre los parámetros físico-químicos generales, se comprueba que el mejor tratamiento es la ozonización catalítica (O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>), ya que la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no mejora, o incluso empeora, el tratamiento aplicado. Sigue lo contrario con los plaguicidas, ya que la mayor degradación media de éstos se consigue mediante el tratamiento O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En relación a los tratamientos fotocatalíticos se observa un comportamiento similar en este sentido, es decir, la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al tratamiento UV/TiO<sub>2</sub> no mejora, o incluso empeora, los resultados de los parámetros físico-químicos generales, mientras que con los plaguicidas se alcanza la máxima degradación al hacer uso del tratamiento UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 7 Bibliografía

Francisco Javier Rodríguez Vidal. **“Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización”**. 2003.

Beyer Walter. **“Manual de química orgánica”**. 1987.

Seyhan Ege. **“Química Orgánica, Estructura y Reactividad”**. 2000.

Miguel Salcedo, Natividad. **“Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada”**. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, 2010.

Noelia Gaviro Gascón. **“Aplicación de técnicas de oxidación avanzada basadas en ozono para la degradación de plaguicidas en la potabilización de aguas”**. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, 2008.

Mur Bielsa, Victor M. **“Potabilización del agua de abastecimiento a Zaragoza: Estudio comparativo Canal-Embalse de Yesa”**. Zaragoza: Universidad de Zaragoza, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, 2006.

Miguel Salcedo, Natividad. **“Eliminación de plaguicidas de aguas naturales mediante procesos de oxidación avanzada con dióxido de titanio”**. Zaragoza: Universidad de Zaragoza, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, 2006.

María P. Ormad Melero; F. Javier García Castillo; Beatriz Munárriz Cid. **“Eliminación de plaguicidas en aguas de abastecimiento mediante cloración, ozonización y adsorción con GAC”**. *Tecnología del agua*, 2009.

Luis E. Rodríguez Gómez; Fernando Díaz González; Néstor Abreu Acosta. **“Ozonización del agua residual depurada y sus efectos sobre la materia particulada y desinfección. Perspectivas para su posterior uso en el riego agrícola en Tenerife”**. *Tecnología del agua*, 2006”.

Elena C. Gianzo; Azucena Díez Mateos; Juan Carlos García Prieto. “**La fotocatálisis como tecnología para la desinfección de aguas sin aditivos químicos. Ensayos del reactor fotocatalítico UBE en la inactivación de microorganismos**”. *Tecnología del agua*, 2005.

Francisco Javier Rodríguez Vidal; Antonio Pérez Serrano; Carmen Orozco Barrenetxea; M<sup>a</sup> Carmen Sanllorente Santamaría; M<sup>a</sup> Victoria Ibeas Reoyo. “**Efectos de la ozonización sobre la formación de trihalometanos durante la desinfección final del agua potable**”. *Tecnología del agua*, 2001.

Gracia, R.; Cortés, S.; Sarasa, J.; Ormad, P.; Ovelleiro, J.L. “**Tratamientos oxidativos en la potabilización del agua**”. *Tecnología del agua*, 1999.

Catedra Mariano López Navarro. “**Jornada técnica Control de calidad de aguas**”. 2010.

Ayuntamiento de Zaragoza. Folleto informativo: “**Planta potabilizadora de agua de Casablanca**”.

**RD 140/2003** de 7 de febrero de 2003, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Boletín Oficial del Estado (BOE), nº45, 21 de febrero de 2003.

**Páginas Web:**

[www.chebro.es](http://www.chebro.es)

[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

[www.aragob.es](http://www.aragob.es)

[www.mma.com](http://www.mma.com)