



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnología
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

Ingeniería Química

Determinación de las especies reactivas del oxígeno (ROS) en procesos Fenton y Foto-Fenton.

Pilar Valero Lázaro

Directora: Rosa Mosteo Abad

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Universidad de Zaragoza

Junio 2011

Me gustaría dar las gracias...

A Rosa y Peña, por su ayuda, sus consejos y disponibilidad.

A José Luis, por estar siempre ahí y darme ánimos en todo momento.

A mi familia y mis amigos, por su paciencia y su apoyo incondicional.

A mis compañeros de laboratorio, por hacer más ameno el trabajo.

Determinación de las especies reactivas del oxígeno (ROS) en procesos Fenton y Foto-Fenton.

Resumen

De acuerdo con la Directiva 2000/60/CE, el agua ha de cumplir unos criterios de calidad adecuados a los usos a los que es destinada, tener un buen estado químico y ecológico, y estar disponible en cantidad suficiente. Las técnicas convencionales de tratamiento de aguas, a menudo plantean una serie de inconvenientes, ya que no siempre resultan eficaces en la degradación de los contaminantes presentes en los efluentes tratados. Para evitar los inconvenientes de las técnicas convencionales, se están investigando nuevos métodos de tratamiento del agua, como son los procesos de oxidación avanzada (POA), entre los que se encuentra el proceso Fenton. En el proceso Fenton se utilizan peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro, reactivos relativamente económicos y no perjudiciales para el medio ambiente. La descomposición del peróxido, en presencia de hierro, genera especies reactivas del oxígeno (ROS) que degradan la materia orgánica y son desinfectantes.

El objetivo principal de este proyecto es determinar la producción de especies reactivas del oxígeno generadas en el proceso Fenton bajo distintas condiciones de operación. Las ROS son las encargadas de la degradación de los compuestos orgánicos presentes en el agua cuando se aplica el proceso Fenton, por eso, cuantas más ROS se generen mayor reducción de la contaminación se producirá.

La determinación de la producción de ROS se lleva a cabo con muestras de cloroformo, compuesto que sirve como indicador de la formación de ROS, tanto oxidantes como reductoras, y es un contaminante presente en las aguas residuales y naturales.

Se estudia la producción de ROS en función del tiempo (10-50 min), el pH (3-8), el tipo de catalizador ($\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$) y las condiciones de luz (ambiental/cámara solar), a concentraciones fijas de peróxido de hidrógeno y de hierro. La planificación de la experimentación se realiza mediante el Diseño de Experimentos con el programa MINITAB®. Se obtienen las condiciones de máxima degradación del cloroformo, y por tanto de máxima generación de radicales en el proceso Fenton: pH 3, sulfato de hierro (II) y cámara solar. Sin embargo, a pH más básico (pH 8) también se generan radicales suficientes como para llevar a cabo eficazmente la degradación de este contaminante.

Se compara la eficacia del proceso Fenton con otros POAs en la degradación del cloroformo, y se concluye que el proceso Foto-Fenton produce unos rendimientos de mineralización de cloroformo similares a los obtenidos mediante ozonización combinada con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ y tratamientos basados en $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

Por último, se aplica el proceso Fenton en condiciones de máxima generación de ROS a una muestra de agua residual depurada, obteniéndose reducciones de COT elevadas para pH 3 y 5. El proceso resulta eficaz para la desinfección del agua tratada y puede ser aplicado en la regeneración de aguas residuales depuradas.

Índice

MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. EL PROCESO FENTON.....	3
2.1 APLICACIONES Y TIPOS DE PROCESOS FENTON	3
2.2 MECANISMO DE REACCIÓN DEL PROCESO FENTON	5
2.3 SUSTANCIAS ATRAPADORAS DE RADICALES.....	8
2.3.1 Terbutanol	9
2.3.2 Cloroformo.....	10
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	13
3.1 MUESTRAS.....	13
3.1.1 Preparación de muestras de cloroformo	13
3.1.2 Muestra de agua residual depurada	13
3.2 METODOLOGÍA ANALÍTICA.....	14
3.2.1 Análisis de parámetros físico-químicos	14
3.2.2 Análisis de cloroformo	15
3.3 EXPERIMENTOS FENTON	15
3.3.1 Reactivos, materiales y equipos	15
3.3.2 Procedimiento general	17
3.3.3 Experimentos preliminares.....	17
3.3.3.1 Selección del tiempo de tratamiento	17
3.3.3.2 Determinación de la disponibilidad de hierro disuelto tras el tratamiento.....	18
3.3.4 Diseño de experimentos y análisis de variables	18
3.3.4.1 Diseño de experimentos	18
3.3.4.2 Análisis de variables.....	20
3.3.5 Aplicación sobre muestra real	20
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	22
4.1 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PRELIMINARES.....	22
4.1.1 Selección del tiempo de tratamiento	22
4.1.2 Determinación de la disponibilidad de hierro disuelto	23
4.2 ANÁLISIS DE VARIABLES.....	24
4.2.1 Resultados	24
4.2.2 Identificación de la influencia de pH, tipo de catalizador y condiciones de luz.....	25
4.2.3 Modelo reducido	28
4.3 ESTUDIO COMPARATIVO DE LA GENERACIÓN DE RADICALES EN DISTINTOS POAs	28
4.4 APLICACIÓN SOBRE MUESTRA REAL	30
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	32
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA	34

ANEXOS

ANEXO I. PROCESOS FENTON MODIFICADOS.....	1
I.1. PROCESO FOTO-FENTON	1
I.2. PROCESO FENTON UTILIZANDO COMPLEJOS DE HIERRO COMO CATALIZADORES	2
I.3. PROCESO FENTON HETEROGÉNEO.....	2
I.4. ELECTRO-FENTON	3
ANEXO II. INFLUENCIA DE LOS FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO FENTON	4
II.1. INFLUENCIA DEL PH	4
II.2. EFECTO DE LA DOSIS DE H_2O_2	4
II.3. INFLUENCIA DE LA DOSIS DE CATALIZADOR DE HIERRO	5
II.4. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IONES INORGÁNICOS	5
II.5. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE OXÍGENO	6
ANEXO III. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA.....	7
III.1. PH	7
III.2. TURBIDEZ.....	7
III.3. CONDUCTIVIDAD	7
III.4. SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN TOTALES (SST)	7
III.5. HIERRO TOTAL.....	8
III.6. CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)	8
III.7. DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).....	9
III.8. PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H_2O_2)	9
III.9. THMs.....	9
III.10. DETECCIÓN Y RECUENTO DE ESCHERICHIA COLI	10
III.11. DETECCIÓN Y RECUENTO DE ENTEROCOCCUS SP.....	10
III.12. DETECTION AND ENUMERATION OF PSEUDOMONAS AERUGINOSA	11
ANEXO IV. PLANTA PILOTO DE LODOS ACTIVOS	12
ANEXO V. EXPERIMENTOS FENTON SOBRE LA DEGRADACIÓN DEL TERBUTANOL.....	14
ANEXO VI. TEORÍA DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS	16
ANEXO VII. ELECCIÓN DE UN MODELO REDUCIDO	19
VII.1. INTERPRETACIÓN DE LAS GRÁFICAS RESIDUALES.....	19
VII.1.i. Gráfica normal de los residuos.....	19
VII.1.ii. Histograma de residuos	21
VII.1.iii. Residuos vs. valores calculados por el modelo	21
VII.1.iv. Residuos vs orden.	22
VII.1.v. Residuos vs otras variables.	22
VII.2. MODELOS REDUCIDOS	23
VII.2.i. Modelo reducido 1.....	23
VII.2.ii. Modelo reducido 2.....	27
VII.2.iii. Modelo reducido 3.....	31
VII.3. ELECCIÓN DE UN MODELO REDUCIDO.....	35
ANEXO VIII. CRITERIOS DE CALIDAD DEL AGUA REGENERADA SEGÚN USOS	38

MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El agua es un bien imprescindible, limitado y a menudo escaso, cuyo consumo se ha incrementado notablemente durante las últimas décadas debido al aumento de la población, del nivel de vida y a las actividades del hombre.

De acuerdo con la Directiva 2000/60/CE (“Directiva Marco del Agua”), el agua no sólo ha de cumplir unos criterios de calidad adecuados a los usos a los que es destinada, sino que también debe tener un buen estado químico y ecológico, además de estar disponible en cantidad suficiente. En la mayoría de los casos, hay que someter el agua a diversos procesos físicos, químicos y/o biológicos, los cuales adecúan la calidad del agua hasta los niveles establecidos por la legislación vigente en función de su uso.

Las técnicas convencionalmente utilizadas, a menudo plantean una serie de inconvenientes, ya que no siempre resultan eficaces en la degradación de contaminantes orgánicos presentes en efluentes industriales (fenoles, bencenos, alcoholes, aminas, éteres...), los cuales suelen ser refractarios al tratamiento biológico [Martínez et al., 2001]. En otras ocasiones, estos métodos generan subproductos no deseados; por ejemplo, los trihalometanos (cloroformo, bromodiclorometano, bromoformo...) son compuestos tóxicos que se forman por cloración de la materia orgánica presente en el agua, en procesos de desinfección con cloro o sus derivados.

Ante la creciente necesidad de encontrar alternativas económica y medioambientalmente sostenibles, así como de evitar los inconvenientes de las técnicas convencionales, se están investigando y desarrollando nuevos métodos de tratamiento del agua, como son los procesos de oxidación avanzada (POA), entre los que se encuentra el proceso Fenton.

En el proceso Fenton se utilizan peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro, reactivos relativamente económicos y no perjudiciales para el medio ambiente. La descomposición del peróxido, en presencia de hierro, genera especies reactivas del oxígeno (ROS) que degradan la materia orgánica y son desinfectantes [Ormad et al., 2006].

Puesto que el proceso Fenton posibilita la degradación efectiva de la materia orgánica y reduce su toxicidad, puede ser utilizado para una gran variedad de aplicaciones: tratamiento de efluentes industriales y agrícolas, depuración de aguas residuales, regeneración de suelos contaminados con pesticidas, eliminación de hidrocarburos poliaromáticos y policlorinados de fangos, tratamiento de lixiviados en vertederos, inactivación de *Escherichia coli* en aguas de ríos y prepotables, etc. [Bigda, 1995; Mosteo, 2006; Moncayo-Lasso et al., 2009]

El objetivo principal de este proyecto es determinar la producción de especies reactivas del oxígeno generadas en el proceso Fenton bajo distintas condiciones de operación. Las ROS son las encargadas de la degradación de los compuestos orgánicos presentes en el agua cuando se aplica el proceso Fenton, por eso, cuantas más ROS se generen mayor reducción de la contaminación se producirá.

La determinación de la producción de ROS se lleva a cabo con muestras de cloroformo. Este compuesto es un buen indicador tanto de las ROS oxidativas como de las reductoras generadas en los POAs. El comportamiento del cloroformo en la degradación mediante radicales puede ser extrapolado a otros compuestos que reaccionen de forma similar con las ROS.

El cloroformo, además de ser un compuesto que sirve como indicador de la producción de ROS en procesos Fenton, es un contaminante presente en aguas tanto residuales como naturales, y forma parte de la lista de sustancias prioritarias que presentan un riesgo significativo para el medio acuático o a través de él [Directiva 2008/105/CE]. Por ello, su degradación supone una disminución del nivel de contaminación del agua en la que está presente.

Para llevar a cabo el objetivo principal se plantean los siguientes objetivos secundarios:

- Estudio de la producción de ROS en función del tiempo (10-50 min), el pH (3-8), el tipo de catalizador ($\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$) y las condiciones de luz (ambiental/cámara solar), a concentraciones fijas de peróxido de hidrógeno y de hierro. La planificación de la experimentación se realiza mediante el Diseño de Experimentos con el programa MINITAB®. Dicho programa se utiliza también en el análisis estadístico de los resultados.
- Comparación de la eficacia del proceso Fenton con otros POAs en la degradación del cloroformo.
- Aplicación del proceso Fenton en condiciones de máxima generación de ROS a una muestra de agua residual depurada.

El presente proyecto se ha realizado en el Grupo de Investigación de “Calidad y Tratamiento de Aguas” perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. Este trabajo forma parte del proyecto de investigación “Regeneración de aguas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008-01876/TECNO)” financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y los Fondos FEDER de la Unión Europea.

CAPÍTULO 2. EL PROCESO FENTON

2.1 Aplicaciones y tipos de procesos Fenton

En 1894, H. J. H. Fenton descubrió que muchos compuestos orgánicos podían ser fácilmente oxidados en medio ácido (pH: 3-4) utilizando un catalizador soluble de hierro y peróxido de hidrógeno, sin necesidad de presiones o temperaturas elevadas, ni complicados equipos.

El proceso Fenton clásico es un proceso de oxidación avanzada (POA) en el que se utilizan como reactivos peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro (II), en un reactor simple y no presurizado, normalmente de tipo discontinuo. La descomposición del peróxido en presencia de hierro genera especies reactivas del oxígeno (ROS) que degradan la materia orgánica y son desinfectantes, por lo que mejoran la calidad del agua tratada.

Una de las ventajas del Fenton frente a otros POAs es que los reactivos empleados son seguros y fáciles de manejar, relativamente económicos, y no suponen una amenaza para el medioambiente, puesto que el peróxido se descompone fácilmente en agua y oxígeno y el hierro no tiene ningún efecto adverso [Pignatello et al., 2006].

En las condiciones adecuadas, los contaminantes orgánicos pueden ser eficazmente degradados mediante el proceso Fenton [Martínez et al., 2001], ya sea debido a:

- un cambio en la estructura de los compuestos orgánicos que facilite un posible tratamiento biológico posterior,
- una oxidación parcial de los contaminantes que reduzca la toxicidad del efluente,
- una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que haga posible la descarga segura del efluente sin necesidad de un tratamiento posterior.

Existe una gran variedad de compuestos orgánicos que pueden ser degradados mediante el proceso Fenton (Tabla 1). Algunos, como el benceno o el fenol, se oxidan con relativa facilidad, mientras que otros, como el ácido acético, son más refractarios. Además, puede haber situaciones en las que se produzcan compuestos no deseados (por ejemplo, la descomposición de algunos alcoholes puede dar lugar a acetona, un compuesto totalmente refractario a la oxidación), por lo que se requiere la realización de ensayos y análisis antes, durante y después del tratamiento [Bigda, 1995]. En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado modificando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador.

Tabla 1. Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante el proceso Fenton
[Martínez et al., 2001]

Ácidos	Alcoholes	Aldehídos	Aromáticos	Aminas	Otros
Cadena abierta: Fórmico Propiónico	Cadena abierta: Metanol Etanol Isopropanol tert - Butanol	Cadena abierta: Formaldehído Acetaldehído Isobutiraldehído Gloxal	Monocíclicos: Benceno Fenol Hidroquinona	Cadena abierta: Dietilamina Dimetilformamida n-Propilamina Propilendiamina	Éteres: Tetrahidro- furano
Monosustituidos: Láctico Málico	Cíclicos: Fenil metanol (bencílico)	Cíclicos: Benzaldehído	Policíclicos: Tolueno Xileno	Cíclicos: Anilina	Cetonas: Metil-etilcetona Dihidroxi- acetona
Polisustituidos: Glucónico Tartárico	Polioles: Etilen glicol Glicerol Propilendiol	Sustituidos: Tricloro acetaldehído	Sustituidos: Clorobenceno Clorofenoles Trinitrotolueno para-Nitrofenol	Derivados: Ácido etilen dinitrilo tetracético Explosivos (RDX o Aciclonita)	Varios: Antraquinona Pigmentos (mono y diazo)

La eficiencia del proceso Fenton depende de múltiples factores: dosis y ratio de reactivos, pH, concentración y características de materia inorgánica y orgánica, temperatura, concentración de oxígeno disuelto, condiciones de luz ambiental, etc. [Namkung et al., 2004]. Puesto que estos parámetros determinan la eficiencia de la reacción global, es importante entender las relaciones entre estos, en términos de producción y consumo de radicales [Yoon et al., 2001]. En el ANEXO II se desarrolla este apartado con más detalle.

Con el objetivo de evitar algunos de los problemas detectados que conlleva la aplicación del proceso Fenton clásico, se han propuesto y estudiado distintas modificaciones a éste a lo largo de los años, por ejemplo, el proceso “Fenton-like” y el proceso Foto-Fenton [Pignatello et al., 2006]. Otros procesos Fenton modificados se incluyen en el ANEXO I.

En el proceso “Fenton-like”, la única modificación respecto al Fenton tradicional es el tipo de catalizador utilizado: en el Fenton clásico se emplea Fe^{2+} , mientras que en el “Fenton-like” se añade Fe^{3+} u otros iones de metales de transición como catalizador [Jiang et al., 2010]. Esto puede dar lugar a alguna variación en el mecanismo de reacción del proceso, como se explica en el apartado 2.2.

En el proceso Foto-Fenton las muestras se irradian durante el tratamiento con luz ultravioleta (UV) o UV/visible. Las reacciones Fenton foto-asistidas o reacciones Foto-Fenton normalmente tienen lugar a mayor velocidad y obtienen niveles de mineralización más elevados que en el Fenton tradicional [Ruppert et al., 1993]. Estas mejoras son debidas a la foto-química del Fe^{3+} y a la fotólisis que experimenta el H_2O_2 en presencia de luz UV, en ambos casos se contribuye a la formación de radicales hidroxilo y por lo tanto a la degradación de los contaminantes [Pignatello, 1992]. El proceso Foto-Fenton se explica más detalladamente en el ANEXO I.

El proceso Fenton se ha aplicado eficazmente en el tratamiento de lixiviados en vertederos [Kang et al., 2000] y de lixiviados producidos por neumáticos usados [Sarasa et al., 2006], o junto con tratamientos biológicos en la degradación de la materia orgánica presente en efluentes agrícolas, como vertidos vinícolas [Mosteo, 2006]. Otras de sus aplicaciones incluyen la eliminación de hidrocarburos poliaromáticos y policlorinados de fangos o la regeneración de suelos contaminados con pesticidas y otros productos químicos.

De la misma manera, este POA se ha utilizado para el tratamiento de efluentes industriales que contengan tintes [Kuo, 1992] o surfactantes [Lin et al., 1999]; así como en la destrucción de explosivos como tnt y rdx (ciclonita) presentes en el agua residual de la manufactura de explosivos [Bigda, 1995].

Además, el proceso Fenton se ha investigado como un método para la eliminación de contaminantes prioritarios de las fuentes de agua superficial, y de los trihalometanos formados en la cloración de agua potable [Tang et al., 1997].

Durante los últimos años, se ha estudiado y comprobado que las especies reactivas del oxígeno generadas en procesos Fenton, son eficaces como agentes desinfectantes. El proceso Foto-Fenton ha sido aplicado con éxito para la inactivación de *Escherichia coli* en aguas de ríos [Moncayo-Lasso et al., 2009] y en aguas prepotables [Spuhler et al., 2010], así como para la eliminación de *Enterococcus* en aguas de salida de depuradora [Rodríguez et al., 2010], utilizando en todos los casos luz solar como fuente de radiación UV/visible. Además, el análisis al microscopio electrónico de las células de *E. coli* tratadas mediante el proceso Fenton sugiere que su inactivación es mucho mayor que la causada por otras técnicas de desinfección, como la cloración [Diao et al., 2004].

2.2 Mecanismo de reacción del proceso Fenton

El mecanismo de reacción del Fenton fue determinado por Haber y Weiss en 1934, quienes propusieron que el oxidante activo generado por la reacción Fenton era el radical hidroxilo. Más tarde, en 1949, Barb y colaboradores revisaron y ampliaron el mecanismo propuesto por Haber y Weiss. En 1975 Walling investigó la reacción del radical $\cdot\text{OH}$ con varios sustratos orgánicos en el sistema Fenton y el destino de los resultantes radicales intermedios. De Laat y Gallard (1998 y 1999) demostraron la eliminación de contaminantes orgánicos variando las condiciones de reactivos y utilizando simulación cinética basada en el mecanismo de reacción Fenton.

El mecanismo del proceso Fenton es muy complejo y puede variar con las condiciones de reacción y el tipo de catalizador. Generalmente, el proceso Fenton se realiza dentro de un sistema de tratamiento constituido por cuatro etapas: ajuste del pH, reacción de oxidación (Fenton propiamente dicho), neutralización y precipitación química. De esa forma, los contaminantes se eliminan principalmente en la etapa de oxidación y el hierro en la de coagulación-floculación posterior [Kang et al., 2000].

A continuación se muestran las reacciones principales que intervienen en el proceso Fenton [De Laat et al., 1999]:

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+$	$K_1 = 3,1 \cdot 10^{-3}$	(1)
$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)^+ + \text{H}^+$	$K_2 = 2,0 \cdot 10^{-4}$	(2)
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^*$	$k_{3a} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	(3a)
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^* + \text{OH}^-$	$k_{3b} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	(3b)
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + ^*\text{OH} + \text{OH}^-$	$k_4 = 63,0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(4)
$\text{Fe}^{2+} + ^*\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$k_5 = 3,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(5)
$\text{H}_2\text{O}_2 + ^*\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2^* + \text{H}_2\text{O}$	$k_6 = 3,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(6)
$\text{HO}_2^* + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{7a} = 8,3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(7a)
$\text{HO}_2^* + ^*\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$k_{7b} = 9,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(7b)
$^*\text{OH} + ^*\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_8 = 5,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(8)
$^*\text{OH} + \text{RH} \rightarrow ^*\text{R} + \text{H}_2\text{O}$	$k_9 \approx 10^7 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(9)
$\text{Fe}^{3+} + ^*\text{R} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$	$k_{10} \approx 10^7 - 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(10)
$^*\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{R-H}^+) + \text{HO}_2^*$	$k_{12} \approx 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(11)
$^*\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R-OO}^* \rightarrow \text{R-O}^*$	$k_{13} \approx 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(12)

Como se muestra en las ecuaciones (1-12) el mecanismo de reacción del proceso Fenton se debe a la generación de especies reactivas del oxígeno, que son las encargadas de la degradación oxidativa de los contaminantes que se desean eliminar. Las ROS generadas son: el radical hidroxilo ($^*\text{OH}$), el radical hidroperóxido (HO_2^*), su base conjugada el anión superóxido (O_2^{*-}) y los radicales peroxilo (R-OO^*), reflejadas en las ecuaciones 3, 4, 6, 11 y 12.

El $^*\text{OH}$ es un oxidante poderoso y no muy selectivo, capaz de degradar muchos compuestos orgánicos [Smith et al., 2006]. El radical hidroxilo se forma por descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia del ión ferroso (Ec. 4) y reacciona con los compuestos orgánicos principalmente captando un átomo de hidrógeno de los enlaces C-H, N-H y O-H, o añadiéndose

a los enlaces C=C o a los anillos aromáticos [Von Sonntag et al., 1997]. La reacción del $^*\text{OH}$ con los compuestos orgánicos da lugar a la formación de radicales centrados en el carbono $^*\text{R}$ (Ec. 9).

Los radicales HO_2^* y O_2^{-*} se originan por reacción del peróxido de hidrógeno y por descomposición de los radicales R-OO^* . Su presencia en disolución acuosa depende del pH, ya que ambas especies se encuentran en equilibrio (Ec. 13).



El radical hidroperóxido (HO_2^*) es un oxidante débil que tiene una reactividad mínima en sistemas acuosos, mientras que el radical superóxido (O_2^{-*}) es un nucleófilo y un agente reductor [Smith et al., 2006]. En disolución acuosa estos radicales son poco reactivos con la mayoría de sustancias, comparados con el $^*\text{OH}$. Los radicales HO_2^* y O_2^{-*} pueden ser capaces de reducir los radicales peroxilo a ROOH , con constantes de reacción un orden de magnitud inferior para el HO_2^* que para el O_2^{-*} [Bielski et al., 1985].

Los radicales libres centrados en el carbono ($^*\text{R}$) reaccionan en presencia de oxígeno para formar radicales peroxilo (R-OO^*) (Ec. 12), los cuales no son muy reactivos con otros contaminantes orgánicos, pero su descomposición contribuye a la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos.

Los radicales $^*\text{R}$, R-OO^* y R-O^* pueden asociarse o desproporcionarse para dar moléculas relativamente estables, o bien pueden reaccionar con los iones del hierro. Los compuestos orgánicos intermedios generados en la primera etapa de la oxidación pueden continuar reaccionando con $^*\text{OH}$ y oxígeno. El proceso global da lugar finalmente a la mineralización de los contaminantes en CO_2 , H_2O y, si el compuesto contiene heteroátomos, ácidos inorgánicos. La evolución del CO_2 es más lenta que la desaparición del compuesto inicial y normalmente su velocidad disminuye con el tiempo conforme los productos se vuelven menos reactivos con el $^*\text{OH}$ [Von Sonntag et al., 1997].

En el proceso “Fenton-like” se observan dos etapas, resumidas en las ecuaciones 1-3 y 4-12. En primer lugar se forman complejos entre el Fe^{3+} y el peróxido de hidrógeno (Ec. 1-2), y posteriormente se descomponen para dar Fe^{2+} y radicales hidroperóxido (Ec. 3). A continuación tienen lugar las mismas reacciones que en el proceso Fenton. Debido a la limitada velocidad de conversión del Fe^{3+} en Fe^{2+} , el proceso “Fenton-like” es más lento que el Fenton [Jiang et al., 2010].

Cuando el proceso Fenton se lleva a cabo en presencia de radiación UV o UV/visible, la fotoquímica del Fe^{3+} favorece la formación de radicales hidroxilo mediante la reacción Foto-Fenton [Zepp et al., 1992] (Ec. 14).



La reacción Foto-Fenton contribuye a su vez, a la regeneración del Fe^{2+} (Ec. 14). Éste reacciona de nuevo con H_2O_2 generando más radicales hidroxilo, mediante la reacción descrita en la ecuación 4. La fotólisis del peróxido de hidrógeno también favorece, aunque en menor medida, la generación de radicales hidroxilo en el proceso Foto-Fenton (Ec. 15).



2.3 Sustancias atrapadoras de radicales

Algunas sustancias pueden ser utilizadas para estudiar la generación de radicales en los procesos de oxidación avanzada como el proceso Fenton. Estas sustancias, debido a sus estructuras químicas, son capaces de reaccionar a gran velocidad con las especies reactivas del oxígeno ($k \approx 10^7\text{-}10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), por lo que reciben el nombre de “scavengers” o atrapadores de radicales [Buxton et al., 1988].

La determinación de radicales hidroxilo generados en procesos Fenton suele llevarse a cabo mediante el uso de alcoholes (ej. 2-propanol y terbutanol). Los alcoholes solo son degradados por los radicales oxidantes, y por ello actúan como “scavengers” del radical hidroxilo (${}^*\text{OH}$).

Del mismo modo, algunos compuestos organoclorados sirven para estudiar la generación de radicales superóxido (O_2^{-*}), que son radicales reductores. El tetracloruro de carbono y el cloroformo pueden ser empleados para tal fin, aunque este último es degradado por la acción conjunta de los radicales O_2^{-*} y ${}^*\text{OH}$ [Smith et al., 2004 y 2006].

En principio, el comportamiento de estas sustancias puede ser extrapolado a la aplicación del proceso Fenton en la eliminación de otros contaminantes, ya sean de tipo orgánico como microbiológico, mucho más difíciles de identificar y cuantificar.

Por eso, realizar una correcta selección del “scavenger” o “compuesto indicador” es muy importante. Investigaciones previas realizadas por nuestro grupo de investigación demuestran que “scavengers” tipo alcohol, no resultan ser todo lo eficaces que se desearía, puesto que estos solamente indican la presencia de radicales oxidantes.

En algunas ocasiones, para eliminar determinados contaminantes se precisa la presencia de radicales reductores que inicien la degradación, aunque posiblemente los oxidantes sean los encargados de su mineralización total. Lo mismo ocurre con la aplicación en tratamientos de desinfección. El comportamiento de bacterias gram positivo es muy diferente a las que poseen la pared celular tipo gram negativo [Lanao et al., 2008 y 2010].

A continuación se explican las posibles reacciones que dan lugar a la degradación de un “scavenger” de radicales oxidantes (terbutanol) y de un “scavenger” de radicales oxidantes y reductores (cloroformo) en el proceso Fenton.

2.3.1 Terbutanol

En general, los alcoholes se degradan únicamente mediante radicales oxidantes. El tert-butil-alcohol o terbutanol, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, es un “scavenger” o atrapador de radicales hidroxilo. Este alcohol terciario puede ser oxidado a formaldehído y acetona por la acción de los radicales hidroxilo durante el proceso Fenton.

Un posible mecanismo de reacción consiste en la captación de un átomo de hidrógeno por el $^*\text{OH}$ para formar el radical alcoxi $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^*$ (Ec. 16), y su posterior descomposición en acetona $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ y radicales metilo CH_3^* (Ec. 17). Los radicales metilo interaccionarían con el oxígeno O_2 para formar el radical peroximetilo CH_3OO^* (Ec. 18) y éste se descompondría dando lugar al formaldehído CH_2O [Cederbaum et al., 1983].



La acetona, al igual que otros compuestos como el ácido acético, el succínico o el malónico, es refractaria al proceso Fenton, ya que cuando es atacada por el $^*\text{OH}$, el radical formado (R^*) tiende a reducirse de vuelta al compuesto inicial [Walling, 1975]. Esto supone una pérdida de reactivos, ya que la reacción global es simplemente la reducción del peróxido de hidrógeno a agua, catalizada por el compuesto RH (Ec. 19).



En este trabajo de investigación se realizaron ensayos con terbutanol. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, tal y como se muestra en el ANEXO V.

2.3.2 Cloroformo

El cloroformo se mineraliza hasta CO_2 y H_2O mediante la acción de radicales oxidantes y reductores, como el radical hidroxilo y el radical superóxido.

En el proceso Fenton el cloroformo es degradado por la combinación de los efectos del radical hidroxilo (oxidante) y del radical superóxido (reductor y nucleófilo débil). Aunque el radical superóxido apenas reacciona con contaminantes orgánicos clorados en medio acuoso debido a su solvatación, su reactividad en agua aumenta sustancialmente en presencia de un cosolvente, como por ejemplo, el peróxido de hidrógeno. Por eso, ambos radicales son los responsables de la degradación del cloroformo en el proceso Fenton [Smith et al, 2006].

El cloroformo, y en general todos los trihalometanos (CHX_3), en presencia del ión ferroso y a pH ácido, pueden reaccionar con el radical hidroxilo y producir radicales libres orgánicos ($^*\text{CX}_3$) (Ec. 20), los cuales pueden seguir siendo atacados por los $^*\text{OH}$ (Ec. 21-22), o bien ser oxidados por el Fe^{3+} (Ec. 23), reducidos por el Fe^{2+} (Ec. 24), o dimerizados (Ec. 25). La reacción global da lugar a CO_2 , agua y otros compuestos finales (Ec. 26) [Tang et al., 1997].

$\text{CHCl}_3 + ^*\text{OH} \rightarrow ^*\text{CCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(20)
$^*\text{CCl}_3 + ^*\text{OH} \rightarrow \text{HO-CCl}_3$	(21)
$\text{HO-CCl}_3 + ^*\text{OH} \rightarrow \text{O=CCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	(22)
$^*\text{CCl}_3 + \text{Fe}^{3+} \rightarrow [\text{CCl}_3^+] + \text{Fe}^{2+}$	(23)
$^*\text{CCl}_3 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{CCl}_3^-] + \text{Fe}^{3+}$	(24)
$2 ^*\text{CCl}_3 \rightarrow \text{Cl}_3\text{C-CCl}_3$	(25)
$\text{CHCl}_3 + ^*\text{OH} \xrightarrow{^*\text{OH}} \text{intermedios halogenados} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{productos finales}$	(26)

El estudio de la degradación de cloroformo en agua mediante procesos Fenton es de gran importancia, no solo debido a su función como indicador de la producción de ROS, sino también porque se trata de un compuesto tóxico y no biodegradable, que está presente en aguas naturales y residuales. En consecuencia, es la sustancia que ha fundamentado este trabajo de investigación.

El cloroformo (CHCl_3) es un líquido incoloro, muy volátil y no inflamable, de característico olor dulzón. Su solubilidad en agua es limitada, 8 g/l a 20°C , y su volatilidad a esta temperatura es diez veces superior a la del agua ($P_{\text{vCHCl}_3}=21,2 \text{ kPa}$, $P_{\text{vH}_2\text{O}}=2,3 \text{ kPa}$). Supone un riesgo para la salud, ya que puede ser absorbido por inhalación, a través de la piel y por ingestión, causando

cefaleas, náuseas, irritación de ojos y efectos adversos sobre el sistema nervioso central, el hígado o los riñones, en exposiciones de corta duración. A largo plazo puede tener efectos carcinógenos sobre el organismo y suponer un riesgo para el embarazo [INSHT, 2000].

El cloroformo pertenece a la familia de los organohalogenados. Los halógenos como el flúor o el cloro, son muy electronegativos y forman fuertes enlaces con el carbono, dando lugar a moléculas muy persistentes. Además, los halógenos que forman parte de compuestos orgánicos, presentan una tendencia muy débil a establecer enlaces de hidrógeno con compuestos donantes de átomos de H, como el agua. Debido a ello, los organohalogenados (ej. cloroformo) tienden a ser hidrofóbicos y a acumularse en fases orgánicas, incluyendo los organismos vivos [Schwarzenbach et al., 2003]. La presencia de fases orgánicas no acuosas en los sitios contaminados por estos productos, supone un problema para la salud y para el medioambiente, ya que su disolución en las aguas subterráneas es lenta y da lugar a una fuente continua de contaminación. Los disolventes orgánicos se encuentran entre los contaminantes más comunes presentes en aguas subterráneas [Smith et al., 2006].

Aunque el cloroformo puede generarse de forma natural en las aguas (ej. por algas), los problemas ligados a su frecuente presencia en los ecosistemas acuáticos se deben principalmente a fuentes antropogénicas, como industrias y estaciones de tratamiento de aguas [Schwarzenbach et al., 2003]. La Decisión de la Comisión Europea 95/337/CE recoge la lista de sectores y procesos industriales relacionados con la producción de cloroformo, entre los que se incluyen la producción de clorometanos, clorofluorocarbonos, cloruro de vinilo y pasta de papel blanqueada, así como las instalaciones que utilizan cloroformo como disolvente y en las que se efectúa cloración de las aguas de refrigeración o de otros efluentes.

La cloración es uno de los procesos desinfectantes más aplicados tanto en la potabilización de aguas para consumo humano como en la depuración de aguas residuales. Generalmente se realiza mediante la adición de cloro o sales de hipoclorito de calcio o de sodio. Como consecuencia de la cloración de la materia orgánica presente en el agua (sustancias húmicas, compuestos solubles secretados por algas, compuestos naturales nitrogenados) se forman los trihalometanos (THMs), entre los que destacan el cloroformo, el bromodiclorometano, el dibromoclorometano y el bromoformo. La concentración de THMs en agua potable varía desde niveles no detectables hasta 1,0 mg/l o más [Mosteo et al., 2009]. Se encuentran en concentraciones más elevadas en aguas superficiales que en aguas de subsuelo y su generación tiende a aumentar con el incremento de la temperatura, el pH y la dosis de cloro. Para minimizar la formación de THMs se recomienda evitar la precloración y utilizar procesos

efectivos de coagulación, sedimentación y filtración que reduzcan los niveles de materia orgánica antes de la desinfección final [Cánepa de Vargas et al., 2004]. De acuerdo con el Real Decreto 140/2003, en España, el límite permisible de THMs en agua potable es de 100 ppb.

Debido a su naturaleza recalcitrante, la eliminación de THMs supone un gran problema, ya que su tratamiento mediante técnicas convencionales, como la aireación o la adsorción mediante carbono activo, presenta el inconveniente de que tan solo transfieren el contaminante de una fase a otra, sin llegar a degradarlo. Debido a ello, durante las últimas décadas se han propuesto y estudiado los procesos de oxidación avanzada como una alternativa al uso de métodos convencionales para la degradación de THMs [Tang et al., 1997].

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Muestras

En este trabajo se utilizan muestras de cloroformo disuelto en agua destilada, así como muestras procedentes de una planta piloto de lodos activos que simulan un agua residual urbana depurada.

3.1.1 Preparación de muestras de cloroformo

Las disoluciones de cloroformo se preparan con agua destilada y cloroformo (Panreac, calidad para análisis), a una concentración teórica de 800 mg C/l, concentración próxima al límite de solubilidad del cloroformo en agua, para facilitar su cuantificación en el analizador de carbono orgánico total (COT).

3.1.2 Muestra de agua residual depurada

Esta muestra se toma de la planta piloto de lodos activos situada en el laboratorio del grupo de investigación de “Calidad y Tratamiento de Aguas”, perteneciente al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

La planta piloto de lodos activos simula las condiciones del agua residual a la salida de una EDAR. La descripción de la planta, así como las condiciones de operación se muestran en el ANEXO IV de la presente memoria.

En la Tabla 2 se muestran las características de la muestra de agua residual depurada.

Tabla 2. Características de la muestra de agua residual depurada.

Parámetro	Valor
pH	8
Turbidez	18,05 UNT
Conductividad	294 μ S/cm
Sólidos en suspensión totales (SST)	4 mg/l
Carbono Orgánico Total (COT)	8,2 mg C/l
DQO	52 mg O ₂ /l
THMs	40 μ g/l
<i>Escherichia coli</i>	$1,38 \cdot 10^7$ UFC/100ml
<i>Enterococcus Faecalis</i>	$2,4 \cdot 10^5$ UFC/100ml
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$2,5 \cdot 10^7$ UFC/100ml

3.2 Metodología analítica

3.2.1 Análisis de parámetros físico-químicos

La Tabla 3 muestra los parámetros físico-químicos analizados, los métodos analíticos y la instrumentación utilizada durante el desarrollo de este proyecto.

Tabla 3. Métodos analíticos e instrumentación

Parámetro	Método	Equipo	Marca y modelo	Rango	Error
pH	4500-HB Standard Methods	pH-metro	CRISON GLP 21	1-14	± 0,02
Turbidez	ISO 7027	Turbidímetro	HANNA Instruments LP 2000	0 - 1000 UNT	± 0,5UNT
Conductividad	UNE-EN ISO 27888	Conductímetro	CRISON Basic 30	0,01 – 19999 μ S/cm	± 0,02 μ S/cm
Sólidos en suspensión totales (SST)	2540D Standard Methods	Espectrofotómetro	Hach LANGE DR 2800	5 – 750 mg/l	± 0,1 mg/l
Hierro Total	3500-Fe B Standard Methods	Fotómetro multiparámetro de sobremesa	HANNA Instruments HI 83099	0,00 - 5,00mg/l	± 0,04mg/l
Carbono Orgánico Total (COT)	5310 B Standard Methods	Analizador de COT	SHIMADZU TOC-VCSH	CT: 0-25000mg/l CI: 0-30000mg/l	5-10%
DQO	410.4 EPA (adaptado)	Fotómetro multiparámetro de sobremesa	HANNA Instruments HI 83099	0 - 150mg/l	± 1mg/l
		Reactor de DQO	HANNA Instruments HI 839800	-	-
H ₂ O ₂	-	Test indicador de peróxidos	Merckoquant®	0-100mg/l	-
				100-1000mg/l	
THMs	THM Plus™	Espectrofotómetro	Hach LANGE DR 2800	10-600 μ g/l	-
<i>Escherichia coli</i>	UNE-EN ISO 9308-1	-	-	-	-
<i>Enterococcus Faecalis</i>	UNE-EN ISO 7899-2	-	-	-	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	UNE-EN 12780	-	-	-	-

La validación del método para la medición de carbono orgánico total (COT) y las rectas de calibrado utilizadas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Validación de la metodología para la medición de COT.

	Límite de detección	Límite de cuantificación	Rango de medida	Rectas de calibrado
Carbono total	1 mg/l	3 mg/l	0-25000 mg/l	200-800 mg/l
				0-50 mg/l
Carbono inorgánico	1 mg/l	2 mg/l	0-30000 mg/l	0-50 mg/l

En el ANEXO III se presenta, de forma desarrollada, la metodología analítica y la instrumentación utilizada en este trabajo.

3.2.2 Análisis de cloroformo

La determinación de la concentración de cloroformo en las muestras de cloroformo, se realiza mediante el análisis de un parámetro global de determinación de materia orgánica, el carbono orgánico total (COT). Su cuantificación se lleva a cabo de acuerdo al método 5310 B del Standard Methods [Clesceri et al., 2005] y mediante el analizador de carbono orgánico total *SHIMADZU TOC-V_{CSH}* descrito en la Tabla 3, cuya validación se presenta en la Tabla 4. Puesto que el carbono inorgánico que pueda estar presente en estas muestras es despreciable frente al carbono orgánico, se analiza únicamente el carbono total. La recta de calibración utilizada va de 200 a 800 mg C/l.

3.3 Experimentos Fenton

3.3.1 Reactivos, materiales y equipos

Los reactivos y materiales utilizados para la experimentación de este proyecto son:

- Cloroformo: disolución CHCl_3 >99%, calidad para análisis, marca Panreac.
- Sulfato de hierro(II): reactivo sólido $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ >99%, calidad para análisis, marca Panreac.
- Cloruro de hierro(III): reactivo sólido $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ >98%, marca Probus.
- Peróxido de hidrógeno: disolución H_2O_2 , 30% p/v, calidad para análisis, marca Panreac.
- Ácido sulfúrico: disolución H_2SO_4 96%, calidad para análisis, marca Panreac.
- Hidróxido de sodio: disolución NaOH 0,01N, marca Scharlau.
- Agua destilada
- Recipientes de borosilicato de 66ml con tape roscado (Figura 1)
- Recipientes de borosilicato de 100ml.



Figura 1. Reactores utilizados en los experimentos Fenton de determinación de producción de ROS

Para facilitar la adición de los catalizadores de hierro a la muestra, se preparan disoluciones de ambos catalizadores a partir de los reactivos sólidos. La disolución de sulfato ferroso se prepara a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, 99%) en agua destilada, a una concentración de 7000 mg Fe^{2+} /l y se acidifica a $\text{pH} < 2$ para evitar la formación de precipitados. La disolución de cloruro férrico se prepara a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Probus, 98%) en agua destilada, a una concentración de 7000 mg Fe^{2+} /l. Ambas disoluciones se preparan semanalmente para evitar su degradación.

En la realización de los experimentos Foto-Fenton se emplea una cámara solar como fuente de radiación UV/vis (Figura 2). Esta cámara está equipada con una lámpara de xenon que emite luz a una longitud de onda entre 320 y 800 nm, simulando la luz solar natural.



Figura 2. Cámara solar

En la Tabla 5 se muestran las condiciones de operación del equipo.

Tabla 5. Cámara solar

Equipo	Marca y modelo	Temperatura	Intensidad de radiación	Longitud de onda
Cámara solar	ATLAS, Sun test CPS+	35° C	500 W/m ²	320-800 nm

3.3.2 Procedimiento general

Los experimentos Fenton se realizan siguiendo la metodología que se indica a continuación:

Se ajusta el pH de la muestra mediante adición de H_2SO_4 o NaOH , se introduce en los recipientes de borosilicato el volumen de muestra correspondiente y se añade una cantidad determinada de H_2O_2 y Fe (como Fe^{2+} o Fe^{3+}). Inmediatamente después se cierran los recipientes. Si el experimento es Foto-Fenton, la muestra se introduce en la cámara solar (Sun Test CPS+) y se enciende la lámpara de xenon. La temperatura máxima que se alcanza dentro del recinto se fija mediante un controlador de temperatura que evita que se alcancen temperaturas mayores a la fijada por el usuario. La temperatura máxima fijada para este trabajo es 35°C . El control de la temperatura es importante por dos razones: descomposición del peróxido de hidrógeno a partir de 40°C y pérdidas por volatilización.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se mide la concentración de H_2O_2 en las muestras, se filtran a través de un filtro de $0,45\mu\text{m}$ y se analiza su contenido en COT.

Para todos los experimentos con muestras de cloroformo la concentración de peróxido añadida (732mg/l), es un valor determinado previamente en estudios realizados en el grupo de investigación “Calidad y Tratamiento de Aguas” por Miguel N. (2010). La concentración de catalizador de hierro que se añade a la muestra, se calcula por relación $[\text{Fe}^{n+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ 1:10 (en peso), ratio establecido como óptimo por algunos autores [Tang et al., 1996].

Para todos los experimentos se utilizan muestras “testigos”, que son sometidas a las mismas condiciones de operación, a excepción de H_2O_2 y catalizador de hierro, con el fin de poder cuantificar pérdidas por volatilización u otras causas.

3.3.3 Experimentos preliminares

Estos experimentos se realizan utilizando muestras de cloroformo de 800 mg/l .

3.3.3.1 Selección del tiempo de tratamiento

Antes de realizar los experimentos que servirán para determinar las ROS generadas en el proceso Fenton, es necesario establecer el tiempo de reacción adecuado, y comprobar que una vez transcurrido éste, todavía no se ha consumido todo el peróxido de hidrógeno. Para ello, se llevan a cabo experimentos preliminares en las muestras de cloroformo, en los que se evalúa la concentración de H_2O_2 y el COT cada 10 minutos.

Los experimentos de selección del tiempo de tratamiento se realizan mediante el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2, ajustando las muestras a pH 3, utilizando como

catalizador sulfato de hierro (II) y cámara solar. Se estudia la evolución de la degradación del cloroformo entre 10 y 50 minutos.

3.3.3.2 Determinación de la disponibilidad de hierro disuelto tras el tratamiento

El objetivo de estos experimentos previos es comprobar que para el tiempo de tratamiento seleccionado todavía queda hierro en disolución sin precipitar.

Se realizan 3 experimentos mediante el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2, ajustando las muestras a pH 3, utilizando como catalizador sulfato de hierro (II) y cámara solar. Se realiza un experimento para cada valor de pH que estudia posteriormente en el diseño de experimentos, es decir, a pH 3, 5'5 y 8. El tiempo de reacción es el determinado en los experimentos de selección del tiempo de tratamiento.

Se analiza la concentración de hierro de la muestra filtrada a través de filtros de 0,45µm al inicio y al final de la reacción (a tiempo=0minutos y a tiempo=tiempo seleccionado para el tratamiento).

3.3.4 Diseño de experimentos y análisis de variables

3.3.4.1 Diseño de experimentos

Para llevar a cabo la planificación de los experimentos en muestras de cloroformo, encaminados a determinar la generación de ROS, se utiliza un Diseño Factorial de Experimentos.

Este tipo de diseño de experimentos es uno de los más utilizados, ya que posibilita el estudio simultáneo de los efectos que varios factores pueden tener en un proceso, reduciendo así el número de experimentos que es necesario realizar. [Anderson et al., 2000]. El Diseño de Experimentos se describe con más detalle en el ANEXO VI.

La Tabla 6 muestra las variables y los rangos estudiados.

Tabla 6. Variables y rangos de estudio

Variables estudiadas	Rango de trabajo
pH de la muestra	3 - 8
Tipo de catalizador	FeSO ₄ - FeCl ₃
Condiciones de luz	Cámara solar - Luz ambiental

Estos experimentos se llevan a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.2 y para el tiempo de tratamiento seleccionado (apartado 4.1.1) de acuerdo al diseño de experimentos descrito a continuación.

Para la realización de este proyecto se elige un diseño factorial (2^k) con punto central y réplica, siendo k el número de grados de libertad o de factores variables, en este caso 3 (pH, tipo de catalizador y condiciones de luz). El intervalo de confianza empleado es del 95% ($\alpha=0,05$).

Puesto que el pH es la única variable numérica, es la única que tiene punto central (pH 5'5). Los experimentos llevados a cabo en el punto central no son replicados, ya que su función es dar una idea acerca de la linealidad, existente o no, en un rango de trabajo. Teniendo en cuenta todo esto, se obtienen un total de 20 experimentos. Mediante el programa MINITAB® se genera la matriz del diseño (Tabla 7), en la que figuran todos los experimentos a realizar para el diseño seleccionado.

Tabla 7. Matriz de diseño de experimentos.

Orden de realización	Orden estándar	Punto Central	pH	Catalizador	Condiciones de luz
1	2	1	8,0	sulfato de hierro	ambiental
2	18	0	5,5	cloruro férrico	ambiental
3	4	1	8,0	cloruro férrico	ambiental
4	3	1	3,0	cloruro férrico	ambiental
5	1	1	3,0	sulfato de hierro	ambiental
6	20	0	5,5	cloruro férrico	cámara solar
7	14	1	8,0	sulfato de hierro	cámara solar
8	9	1	3,0	sulfato de hierro	ambiental
9	7	1	3,0	cloruro férrico	cámara solar
10	10	1	8,0	sulfato de hierro	ambiental
11	6	1	8,0	sulfato de hierro	cámara solar
12	12	1	8,0	cloruro férrico	ambiental
13	15	1	3,0	cloruro férrico	cámara solar
14	13	1	3,0	sulfato de hierro	cámara solar
15	19	0	5,5	sulfato de hierro	cámara solar
16	16	1	8,0	cloruro férrico	cámara solar
17	5	1	3,0	sulfato de hierro	cámara solar
18	11	1	3,0	cloruro férrico	ambiental
19	8	1	8,0	cloruro férrico	cámara solar
20	17	0	5,5	sulfato de hierro	ambiental

La variable respuesta seleccionada para este estudio se describe mediante la siguiente fórmula (Ec. 27):

$$\text{Reducción COT (\%)} = \frac{COT_{\text{testigo}} - COT_{\text{muestra}}}{COT_{\text{testigo}}} \cdot 100 \quad (27)$$

3.3.4.2 Análisis de variables

Para analizar los resultados y obtener conclusiones objetivas al respecto se utiliza el programa MINITAB®.

El objetivo principal del análisis de resultados es determinar la influencia de los factores y sus interacciones sobre la variable respuesta (% reducción de COT), y establecer sus efectos sobre ésta. Para ello, el programa MINITAB® genera una serie de representaciones gráficas:

- Gráfica de identificación de los efectos principales: Representa el valor medio de la variable respuesta para cada nivel de cada uno de los factores. MINITAB® une estos valores mediante una línea de referencia. Cuanto mayor es la pendiente de esta recta mayor es la influencia del factor sobre la variable respuesta [MINITAB®, 2000].
- Gráfica de interacciones dobles: Esta gráfica muestra las medias para cada nivel de un factor cuando el nivel de un segundo factor se mantiene constante. Dos factores interaccionan cuando el cambio en la respuesta desde el nivel bajo hasta el alto de un factor no es el mismo a los dos niveles de un segundo factor. Es decir, que el efecto de un factor depende de un segundo factor. Cuando las rectas tienden a ser paralelas significa que entre ese par de factores no hay interacción o que ésta es poco significativa. En cambio, cuando las rectas tienden a cortarse quiere decir que hay interacción entre esos dos factores.
- Diagrama de Pareto: permite identificar tanto la magnitud como la importancia de un efecto. Este diagrama muestra el valor absoluto de los efectos, y dibuja una línea de referencia en el diagrama. Cualquier efecto que sobrepase esta línea de referencia es potencialmente importante.

3.3.5 Aplicación sobre muestra real

Una vez determinadas las condiciones de máxima generación de ROS en el proceso Fenton, se aplicará el tratamiento optimizado a una muestra de agua residual depurada, cuyas características se recogen en la Tabla 2.

Los reactores empleados en este caso son recipientes de 100 ml. Se utilizan las condiciones óptimas respecto a pH, luz y tipo de catalizador determinadas en el estudio de producción de ROS en procesos Fenton (apartado 4.2.2) y las mismas condiciones respecto a concentración de H_2O_2 , concentración de catalizador, volumen de muestra y tiempo de reacción que en los experimentos de determinación de la producción de ROS.

Para determinar la eficacia del proceso Fenton en muestras de agua residual depurada, se analizan los siguientes parámetros:

- Reducción de COT (%) (Ec. 27)
- Reducción $[\text{H}_2\text{O}_2]$
- Reducción de gérmenes patógenos (*Escherichia coli*, *Enterococcus Faecalis* y *Pseudomonas aeruginosa*)

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

4.1 Resultados de los ensayos preliminares

4.1.1 Selección del tiempo de tratamiento

En la Tabla 8 y en la Figura 3 se exponen los resultados obtenidos en la selección del tiempo de tratamiento tras realizar la experimentación detallada en el apartado 3.3.3.1 de la presente memoria.

Tabla 8. Resultados selección del tiempo de tratamiento.

Tiempo (min)	Reducción de COT (%)	[H ₂ O ₂] _{final} (mg/l)
10	27	>100
20	28	>100
30	35	>100
40	42	>100
50	43	>100

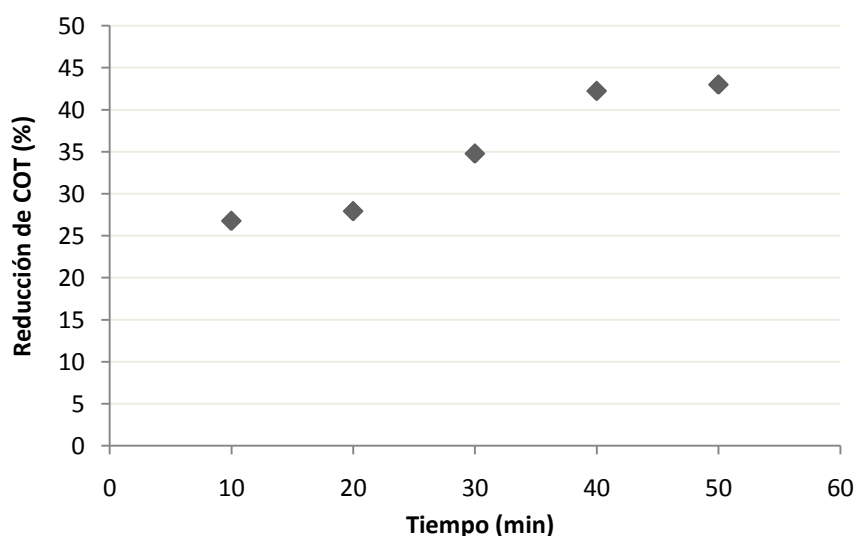


Figura 3. Resultados selección del tiempo de tratamiento.

Como muestran la Tabla 8 y la Figura 3, conforme aumenta el tiempo de tratamiento se produce un aumento de la reducción del carbono orgánico total, es decir, la eliminación de cloroformo es más eficaz. Se observa que la reducción de COT obtenida a 40 y 50 minutos es muy similar, por lo que se elige 40 minutos como tiempo de tratamiento, ya que la reacción a partir de ese tiempo se espera que tenga lugar de forma más lenta. Se comprueba que queda peróxido de hidrógeno sin reaccionar en todos los casos (Tabla 8).

4.1.2 Determinación de la disponibilidad de hierro disuelto

La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos tras realizar la experimentación detallada en el apartado 3.3.3.2 de la presente memoria.

Tabla 9. Resultados determinación del hierro en disolución.

pH	[Fe] _{inicial} (mg/l)	[Fe] _{final} (mg/l)	Precipitación del catalizador
3	70,8	62,6	12 %
5,5	71,6	32,6	54 %
8	69,6	17,0	76 %

Como se muestra en la Tabla 9, la concentración inicial en los tres casos se encuentra en torno a 70 mg/l Fe, concentración teórica inicial. Se observa que para todos los pH queda hierro en disolución tras el tratamiento, aunque su concentración disminuye conforme aumenta el pH. Esto se debe a que al aumentar el pH se produce mayor precipitación de compuestos de hierro.

La Figura 4 representa el % de precipitación del catalizador de hierro en función del pH.

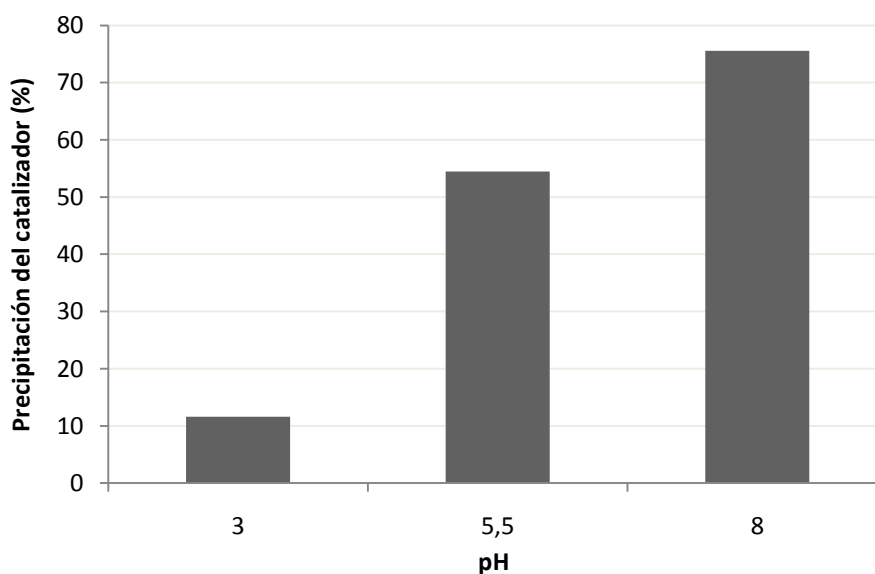


Figura 4. Determinación del hierro en disolución tras el tratamiento en función del pH

En la Figura 4 se observa que mientras que a pH 3 apenas precipita catalizador (12 %), a pH 5,5 queda aproximadamente la mitad de catalizador en disolución, y a pH 8 la mayoría del catalizador (76%) ha precipitado, es decir, queda muy poco catalizador disponible.

4.2 Análisis de variables

4.2.1 Resultados

En la Tabla 10 se exponen los resultados obtenidos tras realizar la experimentación detallada en el apartado 3.3.4.1 de la presente memoria.

Tabla 10. Resultados estudio de máxima generación de ROS.

Orden de realización	COT _{testigo}	COT _{muestra}	Reducción COT (%)	[H ₂ O ₂] _{final} (mg/l)
1	292,9	194,4	34	>100
2	286,3	207,1	28	>100
3	228,5	176,7	23	>100
4	191,2	133,5	30	>100
5	393,1	271,6	31	>100
6	357,7	233,2	35	>100
7	309,5	185,1	40	>100
8	323,8	235,4	27	>100
9	342,7	220,1	36	>100
10	271,6	193,9	29	>100
11	393,8	245,1	38	>100
12	356,6	292,2	18	>100
13	371,3	242,1	35	>100
14	328,9	167,0	49	>100
15	337,3	225,4	33	>100
16	333,4	203,2	39	>100
17	348,3	207,8	40	>100
18	292,3	197,6	32	>100
19	298,7	185,7	38	>100
20	314,9	208,8	34	>100

Se observa que en todos los experimentos queda peróxido de hidrógeno en una concentración superior a 100 mg/l (Tabla 10).

Para el análisis de resultados se utiliza un nivel de confianza del 95%.

4.2.2 Identificación de la influencia de pH, tipo de catalizador y condiciones de luz

El análisis de los resultados se realiza conforme a lo descrito en el apartado 3.3.4.2.

La Figura 5 representa la gráfica de identificación de los efectos principales, obtenida a partir de los resultados mostrados en la Tabla 10. Esta gráfica permite conocer si los factores estudiados influyen de forma negativa o positiva sobre la variable respuesta. La influencia de cada factor viene marcada por la pendiente.

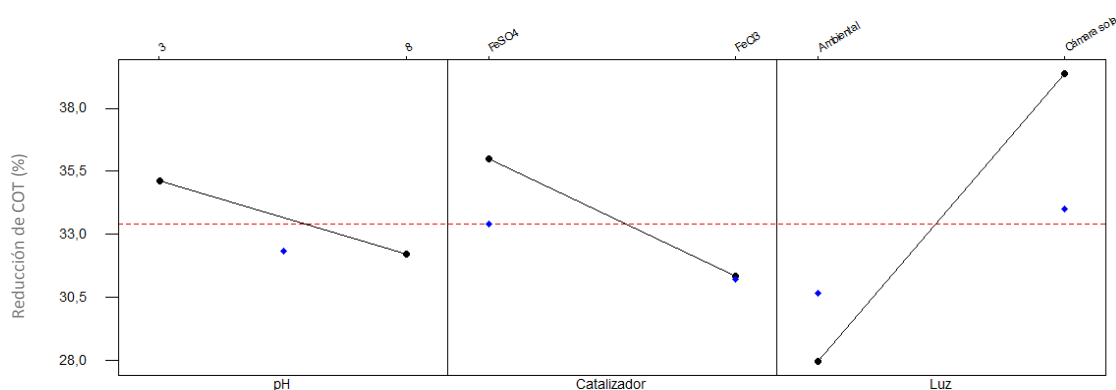


Figura 5. Efectos de los factores sobre la variable respuesta Reducción de COT (%)

Efecto del pH en la reducción del COT (%): se observa un efecto ligeramente negativo al aumentar el pH en la reducción de COT, es decir, que a medida que aumenta el pH el tratamiento es menos eficaz respecto a la producción de radicales y por lo tanto se degrada en menor medida el cloroformo. El punto central sugiere que la relación no es totalmente lineal sino que tiene cierta curvatura.

Efecto del tipo de catalizador en la reducción del COT (%): la gráfica (Figura 5) muestra que se obtienen mejores resultados con el sulfato de hierro (II) que con el cloruro de hierro (III). Por lo tanto, es más adecuado el uso de Fe^{2+} como catalizador en la producción total de radicales.

Efecto de las condiciones de luz en la reducción del COT (%): se observa que con luz ambiental el porcentaje reducido de COT es menor que cuando se realiza el experimento en la cámara solar, por lo que el efecto de la intensidad de luz sobre la variable respuesta es positivo en el proceso estudiado.

De acuerdo a la Figura 5, la línea de referencia con mayor pendiente es la correspondiente al factor condiciones de luz, por lo tanto este es el factor que más influye sobre la variable respuesta, dando lugar a una diferencia de casi el 10% en la reducción del COT según las condiciones elegidas. El segundo factor más influyente es el tipo de catalizador y el de menor influencia es el pH.

Teniendo en cuenta las observaciones anteriores se puede concluir que las condiciones de mayor generación de radicales, y por tanto en las que se produce mayor degradación de los compuestos orgánicos, son:

- pH de la muestra: 3
- catalizador: sulfato de hierro (II)
- condiciones de luz: cámara solar

Sin embargo, es importante resaltar la poca influencia del pH sobre la variable respuesta, así como la existencia de curvatura en la relación pH-reducción de COT. Ambos hechos indican que probablemente a pH más básico (pH 8) también se generan radicales suficientes como para llevar a cabo eficazmente la degradación del cloroformo presente en el agua, ya que tal y como se observa en la Tabla 10, se alcanza una reducción de COT de hasta el 40% para estas condiciones (experimento 7).

La acidificación del medio hasta pH 3 resulta un inconveniente del proceso Fenton, ya que las aguas naturales suelen encontrarse a pH neutro. Por lo que los resultados de este estudio son de gran interés, ya que indican que a pH próximo a neutro la generación de radicales es importante, así como a pH 8.

La (Figura 6) representa la gráfica de las interacciones dobles. Rectas paralelas indican que no existe interacción, mientras que si tienden a cruzarse o cortarse indican lo contrario.

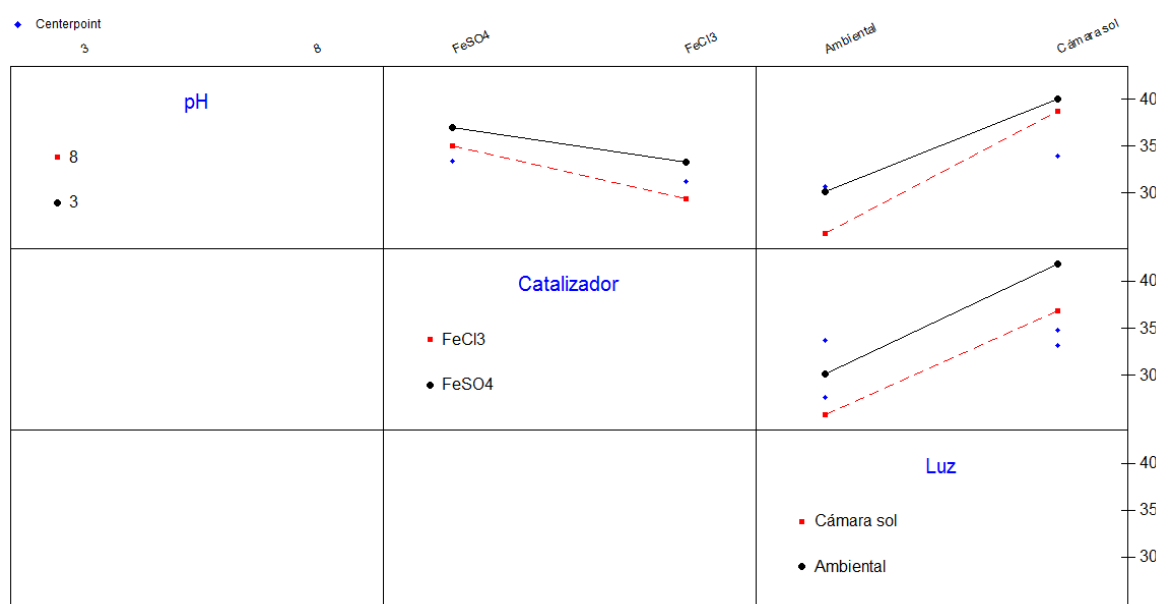


Figura 6. Interacciones entre los factores

Las relaciones entre los factores que se observan en la Figura 6 son:

Interacción pH-catalizador: tanto a pH 3 como a pH 8 el sulfato de hierro (II) genera una mayor reducción de COT que el cloruro de hierro (III), siendo la diferencia entre esta reducción de COT ligeramente mayor a pH 8 que a pH 3. Por otra parte, para un catalizador dado, se prefiere trabajar a pH 3.

Interacción pH-condiciones de luz: para un pH fijo se obtienen mejores resultados de reducción de COT con la cámara solar que con la luz ambiental. Para pH 8, el aumento en la reducción del COT cuando se usa cámara solar en vez de luz ambiental es algo mayor que para pH 3. Cuando se utiliza la cámara solar el pH apenas influye en el resultado, con luz ambiental el pH es algo más influyente, observándose mejores resultados a pH 3.

Interacción catalizador-condiciones de luz: para un catalizador dado, la reducción del COT es mayor cuando se usa la cámara solar. Para unas condiciones de luz fijas, los resultados son mejores si se utiliza FeSO_4 . Ambas líneas son prácticamente paralelas, por lo que no se observa interacción alguna entre estos dos factores.

En resumen, la Figura 6 muestra una leve interacción entre el pH y el catalizador y también entre el pH y la luz, aunque no parecen interacciones realmente significativas.

Para evaluar la importancia de los efectos de los factores y sus combinaciones sobre la variable respuesta de forma más fiable es recomendable realizar un diagrama de Pareto.

La Figura 7 muestra un diagrama de Pareto de los efectos estandarizados. Todos los efectos que sobrepasan la línea de referencia son significativos

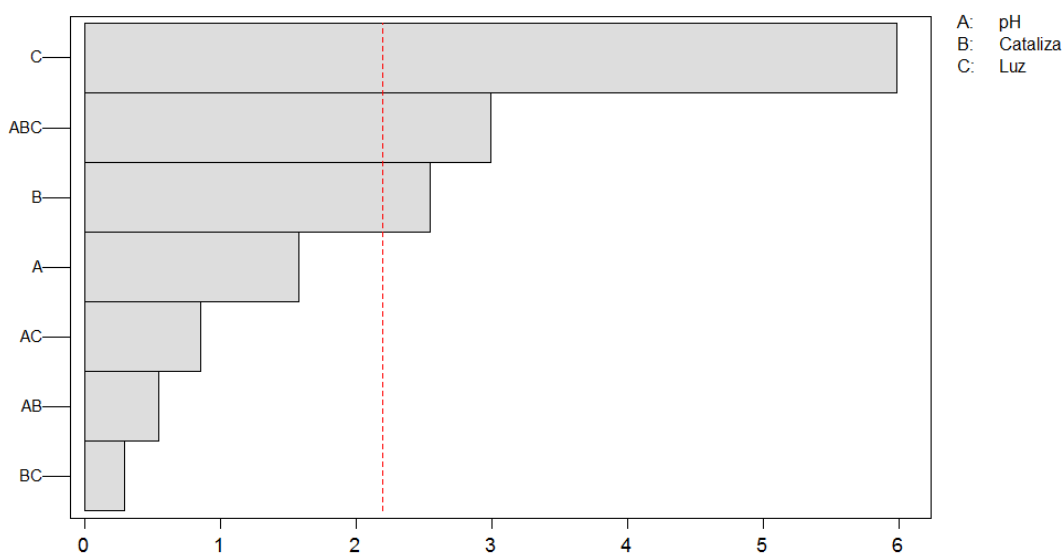


Figura 7. Diagrama de Pareto

El diagrama de Pareto (Figura 7) muestra los efectos más importantes que influyen sobre la variable respuesta. Dichos factores, ordenados de mayor a menor influencia, son:

- Condiciones de luz
- Interacción entre el pH, el catalizador y las condiciones de luz
- Catalizador

Los factores e interacciones identificadas como más significativas son las que deben incluirse en los modelos reducidos. En el ANEXO VII se proponen 3 modelos reducidos.

4.2.3 Modelo reducido

Los modelos reducidos permiten estimar el valor de la variable respuesta para unas condiciones de operación dadas, mediante fórmulas sencillas.

En este apartado se muestra, a modo de ejemplo, uno de los modelos reducidos elaborados a partir del análisis de los resultados que figuran en la Tabla 10. La elaboración de tres modelos reducidos, sus gráficas residuales correspondientes y la estimación del error cometido por cada modelo se muestran en el ANEXO VII.

La ecuación 28a muestra la fórmula obtenida para el modelo reducido 3, en el que solo se consideran los factores tipo de catalizador y condiciones de luz, así como los puntos centrales.

$$\text{Reducción COT (\%)} = 33,67 - 2,0795 \cdot \text{catalizador} + 4,8915 \cdot \text{luz} \quad (28a)$$

La ecuación 28b muestra la fórmula para calcular el valor de la variable respuesta en los puntos centrales, según el modelo reducido 3.

$$\text{Reducción COT (\%)} = 33,67 - 2,0795 \cdot \text{catalizador} + 4,8915 \cdot \text{luz} - 1,3375 \quad (28b)$$

El promedio de error cometido por el modelo reducido 3 es del 10% aproximadamente.

4.3 Estudio comparativo de la generación de radicales en distintos POAs

En este apartado se comparan los resultados de máxima degradación de cloroformo mediante el proceso Fenton determinados en este proyecto, con los obtenidos en otros procesos de oxidación avanzada (POAs) estudiados con anterioridad en el grupo de investigación de “Calidad y Tratamiento de aguas” por Miguel N. (2010). Dichos POAs incluyen: tratamientos de ozonización, tratamientos basados en dióxido de titanio (TiO₂) y tratamientos basados en peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y radiación UV/vis.

En la Tabla 11 se muestra la comparativa entre los diferentes POAs en términos de rendimiento de mineralización de cloroformo, así como sus distintas condiciones de operación optimizadas. Los valores de rendimiento de mineralización (%) de cloroformo corresponden a los valores en porcentaje de reducción de COT, y en el caso del proceso Fenton se calculan realizando el promedio entre los dos valores obtenidos en las condiciones de máxima generación de ROS (tanto a pH 3 como a pH 8).

Tabla 11. Mineralización de CHCl_3 por distintos POAs y condiciones de operación optimizadas

Tratamiento	[O ₃] (mg/l)	[H ₂ O ₂] (mg/l)	[TiO ₂] (g/l)	[Fe ²⁺] (mg/l)	Radiación	Tiempo de tratamiento	pH muestra	Rendimiento mineralización CHCl ₃ (%)
Ozonización	3	1,5	1			14 s	8	45
	3	1,5	1			14 s	5	30
TiO ₂		680	1		UV/vis	30 min	8	44
		680	1		UV/vis	30 min	5	46
H ₂ O ₂ /UV		680			UV/vis	30 min	8	3
		1,5			UV/vis	30 min	5	7
Fenton		732		70	UV/vis	40 min	3	45
		732		70	UV/vis	40 min	8	39

En general, la Tabla 11 muestra que la máxima degradación de cloroformo obtenida mediante los distintos POAs es muy similar, excepto para el tratamiento basado en H₂O₂ y radiación UV/vis, en el que la mineralización del cloroformo es muy inferior.

De la Tabla 11 se extraen las siguientes conclusiones, al comparar los distintos POAs:

- El tratamiento Fenton a pH 3 produce rendimientos de mineralización similares al rendimiento máximo de otros POAs, como ozonización y tratamientos basados en TiO₂. A pH 8, la eficacia del Fenton disminuye ligeramente, pero sigue siendo muy elevada, y superior a los tratamientos basados en H₂O₂/UV y a la ozonización realizada a pH 5.
- El tratamiento de ozonización resulta el más eficiente en términos de tiempo y de consumo de H₂O₂ y no requiere de una fuente de radiación UV/vis, pero sí de un equipo de generación de ozono “in-situ”.
- El tratamiento basado en dióxido de titanio necesita una concentración de peróxido de hidrógeno y un tiempo de reacción algo menor que el proceso Fenton para obtener una degradación del cloroformo similar.

- En la ozonización y en el tratamiento basado en dióxido de titanio, la cantidad necesaria de catalizador de TiO_2 (1 g/l de TiO_2), es mucho mayor que la requerida de catalizador de hierro en el Fenton (70 mg/l Fe^{2+} , equivalente a 0,352 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Además, el precio del TiO_2 (46,08€/kg) es superior al del $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (35,21€/kg) [PANREAC, 2011], por lo que el coste de catalizador resulta menor en el proceso Fenton (12,4€/m³) que en los otros dos POAs mencionados anteriormente (46,1€/kg).
- Respecto a la influencia del pH, se observa que el tratamiento de ozonización se ve más afectado por este factor que el tratamiento con TiO_2 o el proceso Fenton, ya que la variación en la mineralización del cloroformo a distintos pH es mayor (Tabla 11). A pH 8, pH cercano al valor natural neutro de las aguas reales, son igual de eficaces la ozonización y el tratamiento con TiO_2 , mientras que el Fenton el ligeramente menor, mientras que a pH menores la ozonización produce peores resultados que los otros dos POAs.

4.4 Aplicación sobre muestra real

De acuerdo con el análisis estadístico de los resultados (apartado 4.2.2), la máxima generación de radicales se produce cuando las condiciones de reacción son: pH 3, sulfato de hierro y cámara solar. El proceso Fenton se realiza sobre una muestra de agua depurada, cuyas características aparecen en la Tabla 2, aplicando estas condiciones óptimas de operación. Sin embargo, puesto que en el análisis de resultados se observa que el pH no supone una gran influencia en el proceso, se decide llevar a cabo el experimento también a pH 5,5 y al pH natural de la muestra, 8, situación más favorable en el caso de trabajar con aguas reales cuyo pH suele ser próximo a pH neutro.

Los resultados de aplicación del Fenton óptimo en agua depurada se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados aplicación Fenton óptimo en muestra sintética de agua depurada

pH	Reducción COT (%)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}}$ (mg/l)	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus Faecalis</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
3	60	30 aprox.	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml
5,5	54	100 aprox.	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml
muestra (8)	15	300 aprox.	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml

En la Tabla 12 se observa que en términos de reducción de COT, la eficacia del proceso aumenta conforme disminuye el pH, es decir, que cuanto menor es el pH mayor degradación de los compuestos orgánicos tiene lugar. Además se aprecia que esta relación no es lineal, ya

que para pH 3 y 5'5 los resultados son muy similares, mientras que para el pH de la muestra (8) el proceso es mucho menos efectivo. Sin embargo, en todos los casos se observa que tras el tratamiento, queda peróxido sin reaccionar y la desinfección alcanzada para *Escherichia coli*, *Enterococcus Faecalis* y *Pseudomonas aeruginosa* es del 100%.

Los rendimientos de reducción de COT producidos tras el tratamiento de la muestra real (Tabla 12), son incluso superiores a los que se obtienen para el cloroformo (Tabla 10) a pH 3 y 5'5, aunque mucho más reducidos para pH 8.

En general, la muestra sometida al tratamiento Fenton, cumpliría con los requisitos de calidad establecidos en el Real Decreto 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, para todos los usos incluidos en el Anexo 1.A de dicha legislación: urbanos, agrícolas, industriales, recreativos y medio ambientales. Los criterios de calidad indicados se adjuntan en el ANEXO VIII de la presente memoria.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Del estudio de determinación de la generación de ROS se extraen las siguientes conclusiones:

- De los dos compuestos estudiados, el cloroformo resulta ser mejor indicador de la producción de ROS que el terbutanol, en el proceso Fenton. El cloroformo permite la determinación tanto de los radicales oxidantes ($^{\bullet}\text{OH}$) como de los reductores ($\text{O}_2^{\bullet-}$), mientras que el terbutanol solo reacciona con los oxidantes ($^{\bullet}\text{OH}$).
- Puesto que el cloroformo alcanza la mineralización a CO_2 y H_2O , su degradación puede ser cuantificada mediante el análisis de carbono orgánico total, lo que no ocurre en el caso del terbutanol, cuya degradación da lugar a la formación de compuestos orgánicos refractarios al proceso Fenton.
- El pH, en el rango estudiado (3-8), no influye de forma significativa en la degradación del cloroformo mediante el proceso Fenton. A pH 3 la generación de ROS es ligeramente mayor que a pH más elevado. La relación observada entre el pH y la degradación del cloroformo no es lineal.
- El tipo de catalizador utilizado influye significativamente en el proceso Fenton. El Fe^{2+} resulta más efectivo que el Fe^{3+} en la producción de ROS.
- Las condiciones de luz afectan positivamente y de forma significativa al proceso Fenton, generándose mayor cantidad de ROS en condiciones de radiación UV/visible que en condiciones de luz ambiental.
- No se observan interacciones significativas entre cada par de factores estudiados (pH, tipo de catalizador y condiciones de luz), pero sí entre los tres.
- La cantidad de ROS generadas en el proceso Fenton depende principalmente de las condiciones de luz, del tipo de catalizador utilizado y de la interacción entre los tres factores (pH, tipo de catalizador y condiciones de luz).
- Las condiciones de máxima degradación del cloroformo, y por tanto de máxima generación de radicales en el proceso Fenton son: pH 3, sulfato de hierro (II) y cámara solar. Sin embargo, a pH más básico (pH 8) también se generan radicales suficientes como para llevar a cabo eficazmente la degradación del cloroformo presente en el agua.

La comparativa entre los distintos procesos de oxidación avanzada da lugar a las siguientes conclusiones:

- El proceso Foto-Fenton es prácticamente igual de eficaz que otros POAs (ozonización combinada con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ y tratamientos basados en $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) en la degradación del cloroformo.
- Para conseguir una degradación similar de cloroformo, la ozonización (combinada con H_2O_2 y TiO_2) requiere de tiempos de tratamiento menores y de menores concentraciones de peróxido de hidrógeno que el proceso Foto-Fenton. Sin embargo, el coste y la cantidad de catalizador (TiO_2) empleado en la ozonización, es mayor que en el proceso Foto-Fenton (FeSO_4). Además, en la ozonización es necesario un equipo de generación de ozono “in situ”.
- En comparación con el tratamiento basado en $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, para obtener un rendimiento de mineralización similar de cloroformo, el proceso Foto-Fenton necesita una concentración ligeramente superior de peróxido de hidrógeno, tiempos de tratamiento algo más prolongados y el catalizador empleado (FeSO_4) es más económico que el utilizado en el tratamiento basado en dióxido de titanio (TiO_2).

De la aplicación del proceso Fenton en condiciones de máxima generación de ROS a una muestra de agua residual depurada se concluye que:

- Cuanto menor es el pH mayor degradación de materia orgánica tiene lugar. En este caso sí se observa influencia del pH, obteniéndose la mayor reducción de COT a pH 3 (60%), mientras que a pH 8 la eliminación de materia orgánica es mucho menor (15%). Los resultados sugieren que la relación entre el pH y la degradación de los compuestos no es lineal ya que a pH 5.5 se obtiene un valor (54%) muy similar al de pH 3.
- La eficacia de la desinfección para *Escherichia coli*, *Enterococcus Faecalis* y *Pseudomonas aeruginosa* es del 100%, independientemente del pH de la muestra tratada.
- El proceso Fenton puede ser aplicado eficazmente para regenerar aguas residuales depuradas, adecuándolas a los distintos usos (urbanos, agrícolas, industriales, recreativos o medioambientales) en los que el agua puede ser reutilizada, de forma que cumpla con los criterios de calidad establecidos en el Anexo 1.A del RD 1620/2007.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- Anderson M. J.; Whitcomb P. J. "DOE Simplified. Practical Tools for Effective Experimentation". Productivity, Inc., Portland, Oregon, 2000.
- Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R. "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide". *Nature* 163, 692-694, 1949.
- Bielski, B. H. J.; Cabelli, D. E.; Arudi, R. L.; Ross, A. B. "Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in aqueous solution". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 14, 1041-1051, 1985.
- Bigda, R. J. "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment". *Chemical Engineering Progress*, Diciembre 1995.
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross A. B. "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($^{\bullet}\text{OH}/^{\bullet}\text{O}^-$) in aqueous solutions". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17, 513-886, 1988.
- Cánepa de Vargas, L.; Maldonado, V.; Barrenechea, A. "Tratamiento de agua para consumo humano: Plantas de filtración rápida", Manual I: Teoría, Tomo II. CEPIS, Lima, 2004.
- Cederbaum A. I.; Qureshi A.; Cohen G. "Production of formaldehyde and acetone by hydroxyl-radical generating systems during the metabolism of tertiary butyl alcohol". *Biochemical Pharmacology*, vol. 32, nº 23, pags. 3517-3524, 1983.
- Chou, S. S.; Huang, Y. H.; Lee, S. N.; Huang, G. H.; Huang, C. P. "Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method". *Water Research* 33, 751-759, 1999.
- Clesceri L.S.; Eaton A.D.; Rice E.W.; Greenberg A.E. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21 Edition. APHA, AWWA, WEF. ISBN 0875530478, 2005.
- De Laat, J.; Gallard, H. "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling". *Environmental Science & Technology* 33, 2726-2732, 1999.
- De Laat, J.; Le, T. G. "Kinetics and modeling of the Fe(III)/ H_2O_2 system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions". *Environmental Science & Technology* 39, 1811-1818, 2005.
- Decisión 95/337/CE. Decisión de la Comisión de 25 de julio de 1995 por la que se modifica la Decisión 92/446/CEE relativa a los cuestionarios de las Directivas sobre aguas.
- Diao, H.F.; Li, X.Y.; Gu, J.D.; Shi, H.C.; Xie, Z.M. "Electronic microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction". *Process Biochemistry* 39, 1421-1426, 2004.
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L327, de 22 de diciembre de 2000.

1. Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.
2. Directiva 82/243/CEE del Consejo referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros relativas a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensoactivos aniónicos. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L109, de 22 de abril de 1982.
3. Gallard, H.; De Laat, J.; Legube, B. "Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{II}/\text{H}_2\text{O}_2$: Mécanismes réactionnels et modélisation". New Journal of Chemistry 22, 263-268, 1998.
4. Haber, F.; Weiss, J. "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts". Proceedings of the Royal Society A134, 332-351, 1934.
5. ISO 7027:1999. Water quality. Determination of turbidity.
6. Jiang, C.; Pang, S.; Ouyang, F.; Ma, J.; Jiang, J. "A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment". Journal of Hazardous Materials, 2010.
7. Kang, Y. W. & Hwang, K.-Y. "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process". Water Research 34, 2786-2790, 2000.
8. King, D. W. "Role of carbonate speciation on the oxidation rate of $\text{Fe}(\text{II})$ in aquatic systems". Environmental Science & Technology 32, 2997-3003, 1998.
9. Kuo, W. G. "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent". Water Research 26, 881-886, 1992.
10. Lanao, M.; Ormad, M.P.; Goñi, P.; Miguel, N.; Mosteo, R.; Ovelleiro, J.L. "Inactivation of *Clostridium perfringens* spores and vegetative cells by photolysis and TiO_2 photocatalysis with H_2O_2 ". Solar Energy 84, 703-709, 2010.
11. Lanao, M.; Ormad, M.P.; Ibarz, C.; Miguel, N.; Ovelleiro, J.L. "Bactericidal Effectiveness of O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and O_3/TiO_2 on *Clostridium perfringens*". Ozone: Science and Engineering 30, 431-438, 2008.
12. Lin, S. H.; Lin, C. M.; Leu H. G. "Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation". Water Research 33, 1735-1741, 1999.
13. Manual del espectrofotómetro Hang LANGE DR 2800. Método 10132: THM Plus™. Trihalometanos. Doc.316.53.01143.
14. Martínez, E. C. & López, G. D. "Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. El proceso Fenton". Ingeniería Química, 149-153, 2001.
15. Método 410.4 EPA. The determination of chemical oxygen demand by semi-automated colorimetry, 1993.

- 1 Miguel, N. “Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada”. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2010.
- 2 MINITAB® “User’s Guide 2: Data Analysis and Quality Tools”. Minitab Inc., ISBN 0-925636-44-4, 2000.
- 3 Moncayo-Lasso, A.; Sanabria, J.; Pulgarín, C.; Benítez, N. “Simultaneous *E. coli* inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water”. *Chemosphere* 77, 296–300, 2009.
- 4 Mosteo, R. “Caracterización y depuración de efluentes vinícolas mediante procesos biológicos y técnicas de oxidación avanzada”. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2006.
- 5 Mosteo, R.; Ormad, M.P.; Muniesa, S.; Miguel, N.; Ovelleiro, J.L. “Evaluation of trihalomethane formation potencial in function of oxidation processes used in the drinking water production process”. *Journal of Hazardous Materials* 172, 661-666, 2009.
- 6 Namkung, K. C.; Aris, A. & Sharratt, P. N. “Characterization of effects of selected organic substances on decomposition of hydrogen peroxide during Fenton reaction”. *Water Science and Technology* 49, 129-134, 2004.
- 7 Norma UNE-EN 12780:2003. Calidad del agua. Detección y recuento de *Pseudomonas aeruginosa* por filtración en membrana.
- 8 Norma UNE-EN ISO 27888:1994. Determinación de la conductividad eléctrica.
- 9 Norma UNE-EN ISO 7899-2:2001. Calidad del agua. Detección y recuento de enterococos intestinales. Parte 2: método de filtración de membrana.
- 10 Norma UNE-EN ISO 9308-1:2001. Calidad del agua. Detección y recuento de *Escherichia coli* y de bacterias coliformes. Parte 1: Método de filtración en membrana.
- 11 Ormad, P.; Mosteo, R.; Ibarz, C.; Ovelleiro, J.L. “Multivariate approach to Photo-Fenton process applied to degradation of winery wastewaters” *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006.
- 12 Pignatello, J. “Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide”. *Environmental Science Technology* 26, 944-951, 1992.
- 13 Pignatello, J. J.; Oliveros, E. & MacKay, A. “Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36: 1-84, 2006.
- 14 Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE, nº45.
- 15 Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. BOE nº 294, de 8 de diciembre de 2007.

- 📖 Rodríguez, J.; Matesanz, J.M.; Mosteo, R.; Louwen, S.; Ovelleiro, J.L. "Homogeneous Fenton and photo-Fenton processes for disinfection: *Enterococcus sp.* Removal". 7th ANQUE International Congress, Oviedo, España. ISBN: 978-84-693-2257-4, 2010.
- 📖 Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G. "The photo-Fenton reaction –an effective photochemical wastewater treatment process". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 73, 75-78, 1993.
- 📖 Sarasa, J.; Llabrés, T.; Ormand, P.; Mosteo, R.; Ovelleiro, J. L. "Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate". Journal of Hazardous Materials 136, 874-881, 2006.
- 📖 Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden D. M. "Environmental Organic Chemistry", 2ª edición. Publicado por John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2003.
- 📖 Smith B. A.; Teel A. L.; Watts R. J. "Identification of the Reactive Oxygen Species Responsible for Carbon Tetrachloride Degradation in Modified Fenton's Systems". Environmental Science & Technology 38, 5465-5469, 2004.
- 📖 Smith B. A.; Teel A. L.; Watts R. J. "Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent". Journal of Contaminant Hydrology 85, 229-246, 2006.
- 📖 Spuhler, D; Rengifo-Herrera, J.A.; Pulgarín, C. "The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing Escherichia coli K12". Applied Catalysis B: Environmental 96, 126-141, 2010.
- 📖 Sun, Y.; Pignatello, J. J. "Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe (III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circum-neutral pH". Journal of Agricultural and Food Chemistry 40, 322-327, 1992.
- 📖 Tang W. Z.; Tassos S. "Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent". Water Research 5, 1117-1125, 1997.
- 📖 Tang, W. Z.; Huang, C. P. "An oxidation kinetic model of unsaturated chlorinated aliphatic compounds by Fenton's reagent". Journal of Environmental Science and Health A31, 2755-2775, 1996.
- 📖 Von Sonntag, C.; Dörmann, P.; Fang, X.; Mertens, R.; Pan, X.; Schuchmann, M. N.; Schuchmann, H. P. "The fate of peroxy radicals in aqueous solution". Water Science and Technology 35, 9-15, 1997.
- 📖 Walling, C. "Fenton's reagent revisited". Accounts of Chemical Research 8, 125-131, 1975.
- 📖 Yoon, J.; Lee, Y. & Kim, S. "Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment". Water Science and Technology 44, 15-21, 2001.
- 📖 Zepp, R. G.; Faust, B. C. & Hoigné, J. "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron (II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction". Environmental Science & Technology 26, 1992.

PÁGINAS WEB:

- *INSHT* (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo). Fichas internacionales de seguridad química, Cloroformo, 2000. www.insht.es.
- *PANREAC*, Analytical Reagents & Fine Chemicals. Lista de precios 2011. www.panreac.es/es/lista-de-precios

