

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

## TRABAJO FIN DE GRADO

### ***ESTUDIO CINÉTICO DEL EFECTO DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA OXIDACIÓN DEL ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL POR FOTÓLISIS***

**Alumna:** Guevara, Gutiérrez, Andrea

**Directora:** Villota, Salazar, Natalia

**Curso:** 2022/2023

**Fecha:** Febrero, 2023

# ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>RESÚMEN</b>	<b>5</b>
<b>2.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
<b>2.1</b>	<b>TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL AGUA</b>	<b>9</b>
2.1.1	PESTICIDAS O PLAGUICIDAS	9
2.1.2	PRODUCTOS FARMACÉUTICOS	12
2.1.3	DROGAS ILÍCITAS	13
2.1.4	HORMONAS ESTEROIDES	14
2.1.5	COMPUESTOS (ESTILO DE VIDA)	14
2.1.6	CUIDADO PERSONAL	15
2.1.7	SURFACTANTES	15
2.1.8	PRODUCTOS PARA TRATAMIENTO DE AGUAS	16
2.1.9	ADITIVOS INDUSTRIALES Y SUBPRODUCTOS	16
<b>2.2</b>	<b>TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS</b>	<b>18</b>
	<b>CONTAMINANTES EMERGENTES</b>	
2.2.1	TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS	18
2.2.2	ULTRAFILTRACIÓN	18
2.2.3	OXIDACIÓN	19
2.2.4	EMPLEO DE ADSORBENTES	20
2.2.5	TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS	20
2.2.6	TRATAMIENTO CON MEMBRANAS	20
2.2.7	TRATAMIENTOS AVANZADOS	21
2.2.8	NANOFILTRACIÓN CON MEMBRANAS	21
<b>2.3</b>	<b>SULFAMETOXAZOL</b>	<b>22</b>

<b>3.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>24</b>
<b>4.</b>	<b>PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA</b>	<b>26</b>
<b>4.1</b>	<b>EL RADICAL HIDROXILO</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES MEDIANTE POAs</b>	<b>31</b>
<b>4.3</b>	<b>RADIACIÓN UV-FOTÓLISIS</b>	<b>35</b>
4.3.1	FOTÓLISIS DIRECTA	35
4.3.2	FOTÓLISIS INDIRECTA-FOTOSENSIBILIZACIÓN	37
4.3.3	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	38
<b>5.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>42</b>
<b>5.1</b>	<b>SISTEMA DE REACCIÓN</b>	<b>42</b>
<b>5.2</b>	<b>MÉTODOS DE ANÁLISIS</b>	<b>44</b>
5.2.1	MEDIDA DEL PH	44
5.2.2	CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN	45
5.2.3	CONTROL DE LA TEMPERATURA	48
5.2.4	COLOR	48
5.2.5	TURBIDEZ	49
5.2.6	OXÍGENO DISUELTO	50
5.2.7	AROMATICIDAD	51
<b>5.3</b>	<b>REACTIVOS EMPLEADOS</b>	<b>52</b>

<b>6.</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>53</b>
<b>6.1</b>	<b>OXIDACIÓN DE SMX MEDIANTE UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>53</b>
<b>6.2</b>	<b>EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>58</b>
<b>6.3</b>	<b>MODELADO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE SMX</b>	<b>61</b>
<b>6.4</b>	<b>MODELADO CINÉTICO DE LA PÉRDIDA DE AROMATICIDAD</b>	<b>63</b>
<b>6.5</b>	<b>MODELADO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE COLOR</b>	<b>66</b>
<b>6.6</b>	<b>MODELADO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE TURBIDEZ</b>	<b>68</b>
<b>6.7</b>	<b>ESTUDIO ECONÓMICO</b>	<b>71</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>76</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>79</b>

## 1. RESUMEN

Actualmente muchos de los productos farmacéuticos acaban en el medio ambiente debido al aumento de la población y de su uso. Los productos farmacéuticos y de cuidado personal se vierten al agua principalmente a través de excreciones y desechos domésticos. Se encuentran de 30 a 200 diferentes tipos de productos farmacéuticos en las diferentes aguas superficiales, subterráneas o potables. No se consigue una eliminación completa de estos productos en el tratamiento de aguas residuales, pudiendo causar riesgos para la salud, sin saber a largo plazo qué consecuencias pueden tener.

Uno de estos compuestos farmacéuticos detectado en aguas residuales es el sulfametoxazol (SMX), se trata de un ácido débil con  $pK_{a1} = 1.4$  y  $pK_{a2} = 5.8$  cuya principal vía de excreción es renal. El SMX se encuentra entre los antibióticos de sulfanilamida más utilizados para tratar infecciones bacterianas y protozoarias. Entre el 15 y 30% de la ingestión de SMX se excreta directamente del cuerpo humano, mientras que la mayor parte del SMX aparece en la orina en forma metabolizada. Los residuos excretados se vierten a los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), las cuales no tienen la capacidad suficiente para tratarlos y eliminarlos completamente debido a su polaridad y carácter antibacteriano, que evitan que sean biodegradados o adsorbidos en los lodos de depuradora.

Dentro de este contexto, surgen los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), entre los cuales, este TFG analiza la eficacia de la tecnología UV combinada con peróxido de hidrógeno. Para estudiar la viabilidad del tratamiento se han realizado una serie de ensayos de oxidación de soluciones acuosas que contienen SMX empleando un reactor fotocatalítico de 1L de capacidad. En este caso, se ha operado con una lámpara UV de 150W y se ha analizado el efecto de la concentración de oxidante empleada en el tratamiento, operando entre  $[H_2O_2] = 0-200.0$  mM. Como parámetros indicadores de la calidad de las aguas tratadas, se ha medido la concentración de SMX y la pérdida de aromaticidad del agua. Por otro lado, cabe destacar que durante la degradación de SMX se genera un fuerte color marrón y elevada turbidez en el agua. Por ello, también se han considerado estos parámetros.

Los resultados obtenidos en los ensayos, permiten comprobar que el tratamiento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permite obtener rendimientos para la eliminación del SMX en aguas residuales, consiguiendo un rendimiento máximo de degradación del 65% para una dosis óptima de oxidante 100.0 mM empleada, a partir de concentraciones superiores, el rendimiento no mejora sustancialmente debido a un exceso de oxidante. A su vez se obtiene un rendimiento de la pérdida de aromaticidad del 48%.

Por otro lado, se han modelizado los resultados cinéticos obtenidos. Comprobando que se ajustan a cinéticas de primer orden, donde se han estimado las constantes cinéticas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno. Se ha obtenido una constante cinética de pseudo-primer orden para la concentración de SMX en el agua de  $k_{\text{SMX}} = 0.0002 [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.0711 (1/\text{min})$ , una constante cinética de pseudo-primer orden para la pérdida de aromaticidad del agua de  $k_{\text{arom}} = 10^{-7} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 - 5 \cdot 10^{-5} [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.0495 (1/\text{min})$ , una constante cinética de primer orden para la formación de color en el agua  $k_{\text{color}} = 0.06 (1/\text{min})$  y una constante cinética de pseudo primer orden para la formación de turbidez en el agua  $k_{\text{NTU}} = 0.034 (1/\text{min})$ .

Finalmente, se ha realizado una estimación del coste económico que supondría llevar a cabo la implantación industrial del tratamiento. Haciendo una relación con el coste de operación y la dosis de oxidante utilizada. Para ello se ha tomado una concentración media de 500.0 µg/L de SMX en las aguas residuales y se han considerado las condiciones de operación de la Estación Depuradora de Aguas de Residuales de Vitoria-Gasteiz ubicada en Crispijana, que trata un caudal diario de 100.000 m<sup>3</sup> de agua, obteniendo un coste total de unos 1900 €/día, lo que hace inviable la implantación del tratamiento. Se propone llevar a cabo un recirculado de caudal minoritario de agua para ahorrar coste del reactivo y mejorar el aprovechamiento de los radicales hidroxilo generados en el agua.

## 2. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes se refieren a los compuestos de distinto origen y naturaleza química. Su presencia en el medio ambiente no se considera significativa en cuanto a distribución o concentración, ya que, pasan inadvertidos. Recientemente se han empezado a investigar y ser detectados, producen un impacto ecológico con efectos adversos sobre la salud (Barceló, 2007). Los contaminantes emergentes no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, ya que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente (Barceló, 2007).

Estos compuestos entran en el ambiente por vías como las aguas residuales domésticas e industriales (Daughton, 2004), los residuos de las plantas de tratamiento, los efluentes hospitalarios, las actividades agrícolas y ganaderas y los tanques sépticos, los cuales tienen un gran número de componentes orgánicos específicos, y contaminantes emergentes que se producen a diferentes concentraciones en las aguas superficiales. Sus criterios de calidad ambiental aún no se han podido especificar y las plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales, no están diseñadas para conseguir eliminarlos. Esto provoca una cierta preocupación científica para las entidades ambientales reguladoras (Kaštalan-Macan, 2007).

Los contaminantes emergentes son una amplia gama de compuestos químicos, pesticidas, productos farmacéuticos, drogas ilícitas, compuestos de “estilo de vida”, de cuidado personal, surfactantes, aditivos industriales y subproductos, retardantes de llama, aditivos alimentarios. Los cuales, debido a sus bajas concentraciones, no son eliminados eficazmente con los tratamientos de agua convencionales. Son acumulados y causan problemas en la salud y en el medioambiente.

En la Tabla 2.1. se representan los contaminantes emergentes que encontramos más habitualmente en las aguas.

Tabla 2.1. Tipos de compuestos emergentes (Barceló, 2003).

TIPO DE COMPUESTO	EJEMPLO
<b>Productos farmacéuticos</b> Antibióticos utilizados en veterinaria y medicina Medicamentos analgésicos y anti-inflamatorios Medicamentos psiquiátricos Reguladores de lípidos β-bloqueantes Medios de contraste de rayos X Esteroides y hormonas (anticonceptivos)	Trimetroprima, eritomicina, lincomicina, sulfametoxazol Codeína, ibuprofeno, acetaminocen, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofeno Diazepam Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico Metopropol, propranolol, timolol Iopromide, iopamidol, diatrizoato Estradiol, estrona, estriol, dietilstibestrol
<b>Productos de cuidado personal</b> Perfumes Agentes de protección solar Repelentes de insectos	Musks nitro, policíclicos y macrocíclicos Benzofenona, metilbenzilideno, camfor N,N-dietiltoluamida
<b>Antisépticos</b>	Trioclosan, clorofeno
<b>Detergentes tensoactivos y sus metabolitos</b>	Alquilfenoles etoxilados, alquilfenoles carboxilado
<b>Retardadores de llama</b>	Difenil esteres polibromiados (PBDEs), tetrabromo bisfenol a
<b>Aditivos y agentes industriales</b>	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos.
<b>Aditivos de la gasolina</b>	Dialquil éteres, metil- <i>t</i> - butil éter (MTBE)
<b>Subproductos de desinfección</b>	Yodo-THMs, bromoácidos, bromoacetnitrilos, bromoaldehidos,cianoformaldehido,NDMA



## **2.1. TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL AGUA**

### **2.1.1. PESTICIDAS O PLAGUICIDAS**

Los pesticidas son mezclas o sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar las plagas. Se trata de una de las familias de contaminantes que mayor preocupación genera. En dicha familia se incluyen herbicidas, insecticidas y fungicidas, entre otros.

Se han estudiado durante décadas y es por ello que se tiene un razonable conocimiento sobre su presencia en el medio acuático. En los últimos años hay una preocupación por los metabolitos, que son los productos de su degradación, y que pueden ser más tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan (Geerdink, 2002). Recientes estudios han demostrado que los metabolitos se detectan en las aguas subterráneas (Kolpin, 2004).

En un estudio realizado en Reino Unido (Sinclair C. J., 2010), se hallaron concentraciones de metabolitos de plaguicidas en las aguas subterráneas. Estos metabolitos se generaron a partir de DDT, heptacloro y atrazina. Estas tres sustancias forman parte de las doce sustancias tóxicas más utilizadas en el mundo. Estas sustancias orgánicas están prohibidas ya que son persistentes, bioacumulables y poseen características de toxicidad capaces de ocasionar efectos adversos al ambiente y a la salud, como el cáncer hepático y defectos congénitos tanto en personas como en animales.

Se llevó a cabo una evaluación del riesgo a partir de metabolitos de plaguicidas, donde fueron identificados 54 productos. Los compuestos con mayor índice de riesgo fueron los metabolitos de cianazina, de isoproturon, de flufenacet, de tebuconazol y de dicamba (Parsons, 2008).

El glifosato es el herbicida mas usado en el mundo, su degradación microbiana produce amino metilfosfónico (AMPA) y se ha comprobado que causa problemas de salud. Su alta solubilidad en el agua y su metabolismo hace que su análisis sea difícil (Kolpin, 2006).

En 1978, la Organización Mundial de la Salud (OMS) realizó una clasificación de los plaguicidas basándose en su peligrosidad y toxicidad. La clasificación se determina en la Tabla 2.2.

*Tabla 2.2. Clasificación de los plaguicidas según su toxicidad (Gil et al, 2012).*

CLASE	TOXICIDAD	EJEMPLOS
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

Por su vida media, los plaguicidas se clasifican en permanentes, persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes. Esta clasificación de muestra en la Tabla 2.3.

*Tabla 2.3. Clasificación de los plaguicidas según su vida media de efectividad*

PERSISTENCIA	VIDA MEDIA	EJEMPLOS
No persistente	De 1 a 12 días	Malatión, diazinón, carbarilo, diametrín
Moderadamente persistente	Semanas	Paratión, lannate
Persistente	De 1 a 18 meses	DDT, aldrín, dieldrín
Permanentes	De varios meses	Productos hechos a partir de mercurio, plomo, arsénico

De acuerdo con su estructura química, los plaguicidas se clasifican en diferentes familias. En la Tabla 2.4. se muestra la clasificación. Existe una gran variedad en los tipos de plaguicidas. Las principales fuentes de exposición en la población son los alimentos de origen vegetal (frutas, verduras, cereales, legumbres) y de origen animal (carnes, pescados, productos lácteos, huevos) (López, 1993) y en un menor grado, también lo podemos encontrar en el agua, aire, tierra fauna y flora.

*Tabla 2.4. Clasificación de los plaguicidas según su familia química (Gil et al, 2012).*

FAMILIA QUÍMICA	EJEMPLOS
Organoclorados	DDT, aldrín, endosulfán, endrín
Organofosforados	Bromophos, diclorvos, malatión
Carbamatos	Carbaryl, methomyl, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Cypermethrin, fenvalerato, permethrin
Derivados bupiridilos	Clorfenatol, diquat, paraquat
Derivados del ácido fenoxiacético	Dicloroprop, picram, silvex
Derivados cloronitrofenólicos	DNOC, dinoterb, dinocap
Derivados de triazinas	Atrazine, ametryn, desmetryn, simazine
Compuestos orgánicos del estaño	Cyhexatin, dowco, plictrán
Compuestos inorgánicos	Arsénico pentóxido, obpa, fosfito de magnesio, cloruro de mercurio, arsenato de plomo, bromuro de metilo, antimonio, mercurio, selenio, talio y fósforo blanco
Compuestos de origen botánico	Rotenona, nicotina, aceite de canola

### 2.1.2. PRODUCTOS FARMACÉUTICOS

La presencia de productor químicos farmacéuticos en el medio acuático es de gran preocupación. Se generan a través de la excreción humana, la eliminación de los productos no utilizados y por el uso agrícola (Poynton, 2009). Se han detectado tanto en aguas superficiales como en subterráneas, debido a que son transportadas al ciclo del agua por distintas rutas. Las plantas de tratamiento de aguas residuales no retienen muchos de estos compuestos, además muchos residuos farmacéuticos de veterinarios son descargados directamente al ecosistema.

Lo que ha despertado una gran preocupación es encontrar algunos de estos fármacos en aguas potables como el ibuprofeno, el diclofenaco, la carbamecipina o el ácido clofíbrico. Según sus propiedades físico-químicas, sus metabolitos, productos de degradación y las características de los suelos, estos fármacos pueden llegar a las aguas subterráneas, contaminando acuíferos, o bien quedar retenidas en el suelo y afectando al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica (Barceló, 2007).

A escala mundial los fármacos más utilizados son los analgésicos, antihipertensivos y antimicrobianos (Ternes, 1998).

- **Analgésicos.**

Son los fármacos de mayor consumo mundial, además de ser considerada automedicación. El diclofenaco y el ASA se encontraron en aguas residuales, y el naproxeno, ibuprofeno y acetaminofén, en aguas residuales hospitalarias.

- **Antidepresivos.**

Son usados frecuentemente debido a que la hipertensión arterial es la enfermedad cardiovascular más común en el mundo. Constituyen un grupo muy amplio, destacando: el calcio-antagonista, los inhibidores de la enzima convertidora de angiotensina y los beta-bloqueadores, entre otros. Algunos bloqueadores como el atenolol, el metoprolol y el

propranolol han alcanzado los 0.017 microgramos por litro en efluentes de aguas municipales

- **Antibióticos.**

Con fármacos de amplio uso en el mundo, su efecto elimina los microorganismos patógenos en animales y humanos. Su uso para la preservación de alimentos ha incrementado su producción y consumo. Entre los antibióticos con más reporte en las aguas residuales encontramos las tetraciclinas, los aminoglucósidos, los macrólidos, los betalactámicos y la vancomicina.

Con respecto a los contaminantes emergentes relacionados con productos farmacéuticos, no se encuentra normativa ambiental ni estándares de vertimiento.

### 2.1.3. DROGAS ILÍCITAS

Las drogas ilícitas y sus metabolitos son un gran grupo de contaminantes emergentes. Entran a las aguas residuales como drogas inalteradas y metabolitos mediante la excreción humana, saliva, sudor... después del consumo ilegal o por eliminación accidental en los laboratorios clandestinos de drogas. Se trata de disminuir la concentración de estos en los efluentes de las aguas residuales y superficiales, la eficacia de su eliminación depende de su carga y naturaleza molecular. Son muy recalcitrantes a su eliminación mediante tratamientos convencionales fisicoquímicos y biológicos, por lo que muchas veces es necesario utilizar procesos de oxidación avanzada (ozonización, osmosis...). Sin embargo, la mayoría de tratamientos no los incluyen debido a sus altos costes, por lo que son liberados a las aguas superficiales, también las de agua potable (Valcárcel, 2012).

Entre los contaminantes de drogas ilícitas más estudiados se encuentran la anfetamina, la cocaína y sus metabolitos benzoilecgonina, norcocaína, metanfetamina, heroína, MDMA, además de la morfina (Van, 2011). Sus concentraciones en el agua van disminuyendo con

los días y horas, en las noches las concentraciones bajan, mientras que los fines de semana se ven incrementadas. Se pueden estimar los niveles de consumo en la comunidad y evaluar la potencia de impacto eco toxicológico determinando su concentración en el ambiente.

Aunque las concentraciones de las diferentes drogas y sus metabolitos se encuentren en concentraciones muy bajas, en el rango de nanogramos por litro, sus posibles efectos sobre la salud humana y fauna son devastadores.

#### 2.1.4. HORMONAS ESTEROIDES

Son encontradas en el agua, ya que los hombres los tienen naturalmente. Se producen en células específicas de los testículos, la corteza adrenal, ovarios y placenta. Los testículos serían los encargados de secretar la testosterona (andrógenos), la corteza adrenal, la que produce la aldosterona, cortisol y la DHEA (dehidroepiandrosterona), los ovarios producen los estrógenos que engloban el estradiol, 4-androsteno-3, 17-diona y la progesterona, y por último estaría la placenta que también secreta estradiol y progesterona, pero además produce otra sustancia, el estriol. También existen hormonas sintéticas de amplio uso, como por ejemplo las píldoras anticonceptivas.

Tanto los estrógenos como los andrógenos se introducen al medio ambiente a través de los efluentes de aguas residuales de las plantas de tratamiento, donde no se eliminan completamente, y actúan como disruptores endocrinos.

#### 2.1.5. COMPUESTOS (ESTILO DE VIDA)

La cafeína, la nicotina y el metabolito de la nicotina han sido detectados en aguas subterráneas impactadas por las aguas residuales. Se encontraron altas concentraciones

de los edulcorantes artificiales de acesulfame, sacarina, ciclamato y sucralosa en las aguas subterráneas afectadas por estanques de infiltración de aguas residuales.

#### 2.1.6. CUIDADO PERSONAL

Los productos de cuidado personal son producidos para el uso directo sobre el cuerpo humano. En general su función es alterar el olor, el aspecto, el tacto, y no deben mostrar actividad bioquímica. En ocasiones estas sustancias se encuentran en cantidades mayores a las recomendadas, los más comunes son: perfumes, fragancias, policíclicos y macrocíclicos, agentes de protección solar, repelentes de insectos.

Se diferencian de los productos farmacéuticos ya que grandes cantidades pueden ser directamente introducidos al ambiente mediante las aguas recreacionales o volatilizados en el aire. Estos productos afectan a los organismos acuáticos y a los humanos en ciertas concentraciones (Daughton, 1999).

#### 2.1.7. SURFACTANTES

Son los residuos de agentes tensoactivos, entre los cuales de diferencias dos tipos, los aromáticos y los no aniónicos. Los aromáticos tales como: tensoactivos aniónicos del tipo sulfonato alquilbenceno lineal (LAS) y los no aniónicos del tipo alquilfenolpolietoxilado (APEO). Se usan mayoritariamente como detergentes, agentes adherentes, dispersantes, emulsificantes, solubilizantes y agentes espumantes. Tiene importantes aplicaciones industriales como son: papel y celulosa, textiles, recubrimientos, pesticidas agrícolas, aceites combustibles y lubricantes, metales y plásticos (Becerril, 2009). Los APEO pasan al ambiente por las plantas de tratamientos de aguas residuales, donde son parcialmente eliminados aeróbicamente y también son absorbidos por los lodos residuales. Se ha demostrado que presentan mayor toxicidad que los agentes tensoactivos que son los que

les dan origen. Sus productos de degradación, como el nonil y octil fenoles, adsorben fácilmente los sólidos suspendidos.

#### 2.1.8. PRODUCTOS PARA TRATAMIENTOS DE AGUAS

Los procesos químicos de desinfección de las aguas para el tratamiento del agua potable forman subproductos de desinfección que son indeseables debido a su toxicidad crónica.

Son resultado de la oxidación de componentes de la mezcla en el agua. Existe un debate sobre la importancia de la desinfección por productos en comparación con el riesgo de enfermedades transmitidas después del tratamiento. Aunque la desinfección reduce el riesgo de infección patógena, puede representar una amenaza para la salud humana, debido a los residuos de los desinfectantes y de sus subproductos (DSP), los cuales se originan cuando los desinfectantes reaccionan con la materia orgánica, de origen natural, y los contaminantes antropogénicos, tales como el bromuro y el yoduro, quedando estos presentes en el agua (Sadiq, 2004).

#### 2.1.9. ADITIVOS INDUSTRIALES Y SUBPRODUCTOS

Son una amplia gama los compuestos industriales que pueden ser liberados al medio ambiente, muchos de los cuales causan problemas en la salud como son los disolventes clorados, hidrocarburos de petróleo, hidrocarburos poliaromáticos y el combustible oxigenado de éter de metilo butilo terciario y los plastificantes. La mayoría se clasifican como contaminantes prioritarios y algunos de sus productos de degradación son considerados contaminantes emergentes. Entre ellos se encuentran:



- **Retardantes de llama/fuego.**

Se utilizan para la prevención de incendios en la industria. Aunque su función consiste en prevenir incendios, salvar vidas, prevenir daños y reducir el costo económico por incendios, los retardantes de llama no son completamente eliminados en las plantas de tratamiento, por lo tanto, son contaminantes emergentes en el agua. Entre los retardantes de llama, se encuentran aquellos compuestos basados en organofosfatos, tales como el tris (cloro isopropil) fosfato (TCPP) y tris(2-cloro etil) fosfato (TCEP), usados en productos industriales y de consumo. El TCPP ha sido encontrado con mayor frecuencia y mayor concentración que el TCEP<sup>119</sup>.

Igualmente, también se han encontrado compuestos bromados entre los que se destacan, el polibromodifenil éter (PBDEs), hexabromociclododecano (HBCD) y decabromodifeniletano (DBDFE) los cuales se aplican a una diversidad de compuestos o mezclas de compuestos químicos incorporados en plásticos, textiles, circuitos electrónicos, entre otros. Estos compuestos están asociados con ciertos efectos en la salud como la toxicidad sobre el comportamiento neurológico, disruptor endocrino y cáncer (WU, 2012).

- **Aditivos alimentarios.**

Como el citrato de trietilo, utilizado para estabilizar espumas, recubrimientos farmacéuticos y plastificante. Hidroxianisolbutilado (BHA) e hidroxitoluenobutilado (BHT) se utilizan para prevenir el deterioro de la grasa en alimentos. Otros aditivos alimentarios incluyen alcanfor, 1,8-cineol (eucaliptol), citral, citronelal, cis3-hexenol, heliotropina, ácido hexanoico, mentol, alcohol feniletílico, triacetina, y terpineol. Algunos de estos pueden estar implicados como agentes oxidantes o disruptores endocrinos (Jobling, 1995).

Los aditivos alimentarios más encontrados en las aguas subterráneas son: acesulfame edulcorantes, sacarina y sucralosa, así como agentes de conservación, como los parabenos.

## **2.2. TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES**

El tratamiento del agua residual empleando métodos tradicionales no resulta del todo satisfactorio, ya que muchos compuestos persisten sin alteración aún después de aplicar los tratamientos terciarios. Es importante identificar y evaluar otras tecnologías para el tratamiento de las aguas, que nos permitan minimizar la presencia de estos contaminantes emergentes, a un bajo coste económico, energético y ambiental.

Estos tratamientos se clasifican en tres grandes categorías (Bolong, 2009):

- Fisicoquímicos
- Biológicos
- Avanzados

### **2.2.1. TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS**

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos encontramos procesos tradicionales como la coagulación- floculación para el tratamiento del agua. Sin embargo, estos son incapaces de remover compuestos de rompimientos de endocrinas, productos farmacéuticos y productos del cuidado personal, por sí solos (Bolong, 2009).

### **2.2.2. ULTRAFILTRACIÓN**

Son los procesos de separación fisicoquímicos que emplean membranas como la ultrafiltración (UF). Son tecnologías cuyo uso se están incrementando en los tratamientos

de aguas y aguas residuales, produciendo agua clara disponible para diferentes aplicaciones. Sin embargo, es inefectiva para la mayoría de los contaminantes emergentes, debido a que su capacidad de retención está limitada por las membranas de UF como también al fouling de la membrana (Acero, 2010).

Es por ello, que los procesos de filtración con membranas deben combinarse con pretratamientos o postratamientos para producir un permeado que pueda reutilizarse, tales como etapas de coagulación o adsorción, que permitan remociones adicionales de compuestos orgánicos que juegan un papel importante en el fenómeno de fouling. Una de las tecnologías prometedoras para el tratamiento de aguas consiste en el carbón activado de potencia (PAC) y el carbón activado granular (GAC) en combinación con la luz ultravioleta. Los beneficios de la combinación PAC/UF se deben a la capacidad de adsorción del PAC y la habilidad de la membrana de UF para retener compuestos y partículas de alto peso molecular, permitiendo la remoción de compuestos de masa molar baja que no serían removidos por la membrana de UF sola.

### 2.2.3. OXIDACIÓN

La oxidación es un mecanismo de remoción prometedora cuando se emplea cloro u ozono. Pero requiere hacer una selección cuidadosa, ya que la reacción de estos químicos produce bioproductos cuyos efectos se desconocen (Bolong, 2009).

El ozono ha sido utilizado como oxidante en el tratamiento del agua potable y para eliminar compuestos orgánicos en el tratamiento de aguas residuales. La molécula de ozono puede reaccionar con muchos compuestos orgánicos insaturados o que contienen anillos aromáticos o heteroátomos, también son capaces de descomponerse en agua para formar radicales hidroxilo.

#### 2.2.4. EMPLEO DE ADSORBENTES

Los procesos de adsorción no generan subproductos no deseables al agua potable, pero se requieren altas tasas de absorbente en el caso de utilizar carbón activado para absorber contaminantes orgánicos polares.

#### 2.2.5. TRATAMIENTOS BIOLOGICOS

Johnson y Sumpter mostraron que tratamientos como los lodos activados y los filtros de goteo biológico son los que pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos acuosos en biomasa que luego se pueden separar de la fase acuosa por sedimentación (Johnson, 2001).

#### 2.2.6. TRATAMIENTO CON MEMBRANAS

El desarrollo más prometedor en el tratamiento microbiológico de aguas residuales consiste en los biorreactores con membranas. Esta tecnología combina un proceso de degradación biológico usando un lodo activado, con una separación solido-liquido a través de un proceso de UF (Petrović, 2003). Es un reciclaje directo e indirecto de aguas residuales debido a sus dos características: la baja carga de lodos en términos de DBO, de manera que las bacterias quedan forzadas a mineralizar compuestos orgánicos degradables y la larga vida de los lodos que da a las bacterias tiempo para adaptarse a sustancias resistentes al tratamiento (Petrović, 2003). A pesar de ser un tratamiento con mucha popularidad, se han reportado varias de sus aplicaciones, debido a que existen pocos artículos que describan el comportamiento de los contaminantes emergentes durante el tratamiento por medio de biorreactores con membrana.

### 2.2.7. TRATAMIENTOS AVANZADOS

Entre los diferentes tratamientos que se utilizan para eliminar los diferentes tipos de contaminación emergente, encontramos los tratamientos de oxidación avanzada. Estos, general radicales hidroxilo encargados de oxidar los compuestos químicos complejos que contienen las aguas residuales. Entre estos procesos encontramos: la cavitación (generada tanto por medios de irradiación ultrasónica como por medio de constricciones del fluido empleando válvulas, orificios o venturis, entre otros), la oxidación fotocatalítica (usando radiación UV o luz solar en la presencia de catalizadores semiconductores) y química de Fenton (usando reacciones entre iones Fe y peróxido de hidrógeno) (Gogate, 2004).

Estudios determinan que existen tratamientos de oxidación avanzada que combinan el ozono con otros agentes oxidantes (radiación UV, peróxido de hidrógeno,  $\text{TiO}_2$ ) para mejorar la degradación de productos farmacéuticos polares y metabolitos NPEO (Petrović, 2003).

La fotocatalisis heterogénea es el método de oxidación más estudiado. Este proceso utiliza fotocatalisis nanoestructurada para maximizar la absorción de fotones y reactivos. Tiene ventajas como un bajo costo y una gran estabilidad química. Sin embargo, su aplicación a grandes cantidades de agua es difícil, debido al costo de la radiación artificial a través de lámparas eléctricas (Rodríguez-Prieto, 2012).

### 2.2.8. NANOFILTRACIÓN CON MEMBRANAS

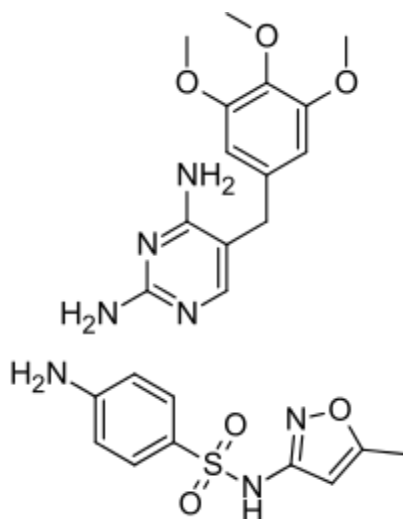
La tecnología de filtración por membranas tales como la ósmosis inversa y la nanofiltración han mostrado ser una alternativa prometedora para la eliminación de contaminantes. Es menos efectiva que la ósmosis inversa, ya que en esta última se puede tener una remoción casi completa de contaminantes, pero su alto consumo energético la hace desfavorable.

## 2.3. SULFAMETOXAZOL

El sulfametoxazol (SMX) es un antibiótico que se puede encontrar en las aguas residuales como contaminante emergente. Se trata de un antibiótico antibacteriano utilizado para diferentes infecciones como: la bronquitis crónica, las infecciones de las vías urinarias y las infecciones agudas de los oídos, las infecciones entéricas y la neumonía por *Pneumocystis carinii* (PCP). También está aprobado por la FDA para prevenir la PCP en personas con inmunodeficiencia y expuestas al riesgo de contraer esta enfermedad.

El cotrimoxazol es la asociación antibiótica de la trimetoprima y el sulfametoxazol, en relación 1:5. La trimetoprima es un bacteriostático derivado de la trimetoxibenzilpirimidina, mientras que el sulfametoxazol es una sulfonamida de acción intermedia. Ambos actúan sobre la síntesis del tetrahidrofolato, cuya inhibición provoca finalmente que las bacterias afectadas no puedan sintetizar purinas.

En la Figura 2.1 se muestra la molécula del cotrimoxazol (Trimetoprima-Sulfametoxazol) con relación 16.7% de trimetoprima y 83.3% de sulfametoxazol.



*Figura 2.1. Molécula Cotrimoxazol.*

Se ha elegido el SMX como modelo de estudio debido a que se trata de un compuesto no biodegradable y que es el representante más conocido de uno de los grupos más ampliamente utilizados en los antibióticos, las sulfonamidas. El SMX tiende a permanecer en fase líquida y no se degrada con los tratamientos biológicos convencionales de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales. Por estos motivos, pertenece durante largos periodos de tiempo en el medio ambiente.

Una importante vía a través de la cual el SMX es lanzado al medio ambiente son los efluentes de las empresas de química farmacéutica. Esta contaminación emergente se podría reducir evitando su dilución y dispersión. Los tratamientos actuales de las empresas farmacéuticas no parecen garantizar una calidad adecuada de los efluentes de salida desde el punto de vista medioambiental.

### 3. OBJETIVOS

El presente trabajo se enmarca en un proyecto de investigación que tiene como principal objetivo la eliminación del sulfametoxazol (SMX) compuesto de la familia de sulfamida difícilmente biodegradable presente en aguas residuales mediante un tratamiento de oxidación química avanzada  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Para llevar a cabo este estudio el primer objetivo que es necesario llevar a cabo es realizar el montaje y puesta a punto del equipo de oxidación de aguas conectado en serie a un equipo de análisis que permita registrar la evolución de la concentración de SMX y de los intermedios generados a lo largo del tratamiento. El sistema se completa con los elementos necesarios para el control del pH, medida del color, aromaticidad y de la turbidez. Se realiza a una temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ , regulada por un baño termostático.

La oxidación química con el sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  es una técnica efectiva en la degradación de contaminantes acuosos cuyo coste está determinado principalmente por el oxidante utilizado. Por lo tanto, uno de los objetivos de este trabajo consistirá en analizar el consumo del  $\text{H}_2\text{O}_2$  necesario para rebajar la concentración de SMX hasta niveles aceptables bajo diferentes condiciones de operación. Para ello se va a estudiar el comportamiento de este sistema analizando la dosificación de oxidante.

Los resultados mostrados en bibliografía muestran que la eficacia del reactivo SMX está fuertemente afectada por la dosis de oxidante empleada en el tratamiento. Para esclarecer la dosis optima necesaria se van a realizar una serie de ensayos de oxidación operando con distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , analizando la degradación de SMX, la formación de los intermedios, el pH, la generación de turbidez y color, como la perdida de aromaticidad, para obtener la dosis que favorezca la oxidación.

Por otro lado, se estudian las cinéticas de oxidación de SMX en función de los valores normalizados de concentración ( $[\text{SMX}]/[\text{SMX}]_0$ ), junto con la pérdida de aromaticidad del agua ( $[A_{254}]/[A_{254}]_0$ ).



A su vez, se realizan modelados cinéticos de turbidez, aromaticidad, color y concentración de SMX, de primer orden donde se estiman las constantes cinéticas en función de la concentración del peróxido de hidrógeno.

Por último, se ha realizado una estimación del coste económico que supondría llevar el tratamiento a escala industrial. Para ello se ha tomado una concentración media de 50.0 mg/L de SMX en las aguas residuales y se han considerado las condiciones de operación de la Estación Depuradora de Aguas de Residuales de Vitoria-Gasteiz ubicada en Crispijana, que trata un caudal diario de 100.000 m<sup>3</sup> de agua.

## 4. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

A lo largo de la historia, se han empleado diferentes procesos para el tratamiento de las aguas residuales o la desinfección de aguas potables. En la mayoría de las ocasiones las aguas contaminadas por las actividades humanas pueden ser tratadas con tratamientos convencionales. Los tratamientos convencionales más comunes son los biológicos, la adsorción con carbón activo, la oxidación térmica, la cloración, la floculación-precipitación, la ósmosis inversa. Sin embargo, hay casos en los que estos procesos convencionales no resultan satisfactorios para alcanzar las regulaciones internacionales, locales o el grado de pureza deseado. En estos casos es necesario utilizar tratamientos alternativos como los llamados “Procesos de Oxidación Avanzada” (POAs). Son técnicas que permiten la total o parcial eliminación de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales, reducen la toxicidad y destruyen los microorganismos patógenos (Litter, 2010).

Los POAs son procesos fisicoquímicos que producen cambios en la estructura química de los contaminantes, involucran la generación y el uso de especies transitorias, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Este radical es generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, consiguiendo una gran efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Además del radical hidroxilo, existen otras especies oxidantes reactivas como el  $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$  o el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que también contribuyen a la eliminación de contaminantes (EPA, 1998).

Algunos POAs, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas, recurren a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (Domènech, 2013).

Según el proceso físico-químico empleado para la formación de estas especies oxidantes, los POAs pueden clasificarse como procesos no fotoquímicos o fotoquímicos. Las técnicas más empleadas se muestran en la Tabla 4.1 (Litter, 2010).

*Tabla 4.1. Procesos de oxidación avanzada*

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS	
	Tipo de proceso	Rango de longitudes de onda de radiación (nm)
Ozonización en medio alcalino ( $O_3/HO^-$ )	Fotólisis del agua con ultravioleta de vacío (UVV)	<190
Ozonización con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )	UV/peróxido de hidrógeno (UV/ $H_2O_2$ )	<280
Fenton y procesos relacionados ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )	UV/ozono (UV/ $O_3$ )	280-315
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton y procesos relacionados	UV-Visible hasta 450
Radiólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de electrones	Hierro cero-valente y UV	UV
Plasma no térmico (descarga corona)	Fotocatálisis heterogénea con $TiO_2$	UV hasta 380-400
Ultrasonido, descarga electrohidráulica		
Oxidación con aire húmedo		
Oxidación con agua sub/y supercrítica		
Hierro cero-valencia		
Ferrato		

Algunas de las ventajas de estas tecnologías de oxidación frente a los métodos convencionales son (Domènech,2013):

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activo), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la eliminación completa del contaminante. En cambio, en las tecnologías convencionales en las que no se emplean especies oxidantes muy fuertes, no se alcanza a eliminar completamente la materia orgánica.
- No generan fangos.
- Son útiles para contaminantes refractarios que resisten a tratamientos como el biológico.
- Sirven para contaminantes de baja concentración.
- Disminuyen la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En la mayoría de los casos consumen mucha menos energía que otros métodos, como la incineración.
- Pueden transformar contaminantes refractarios en productos tratables por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan los efectos que tienen sobre la salud los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

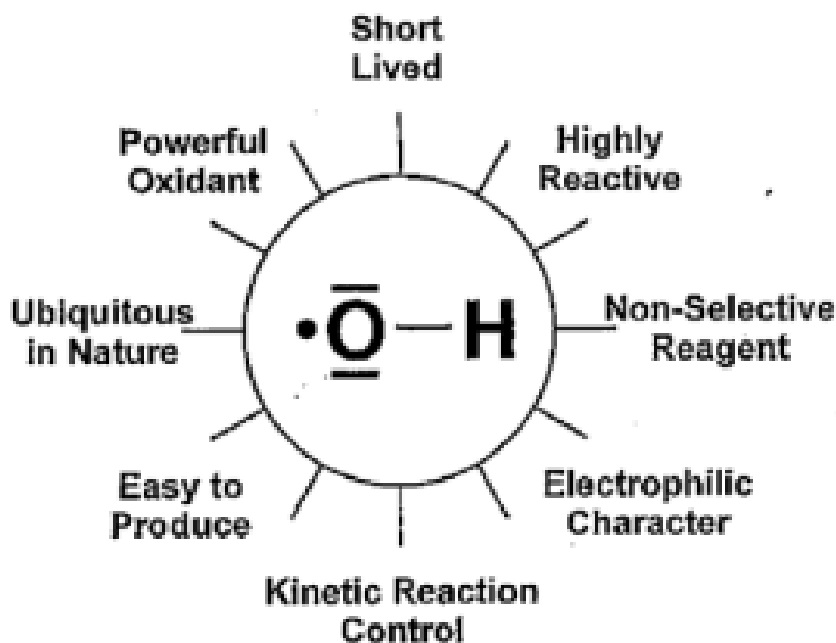
#### 4.1. EL RADICAL HIDROXILO

El radical hidroxilo se caracteriza por tener el segundo potencial de oxidación más elevado, después del flúor. En la Tabla 4.2 se muestran los oxidantes típicos con sus respectivos potenciales de oxidación (Legrini, 1993).

*Tabla 4.2. Potenciales de oxidación de algunos oxidantes*

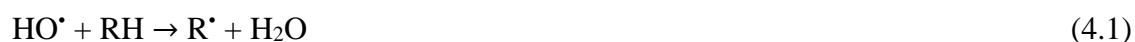
ESPECIE	POTENCIAL DE OXIDACIÓN (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhídrexilo	1.70
Permanganato	1.68
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Ácido hipoyodoso	1.45
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

El radical hidroxilo, además de ser un agente oxidante extremadamente potente, tiene entre otras particularidades: tiempo de vida corto, no selectivo, alta reactividad, fácil de producir, y otras características que se muestran en la Figura 4.1.



*Figura 4.1. Características del radical hidroxilo.*

Los radicales hidroxilo formados en los POAs reaccionan principalmente por abstracción de un hidrógeno (Ecuación 4.1), adición electrofílica sobre un enlace  $\pi$  (Ecuación 4.2) o por reacciones de transferencia de electrones (Ecuación 4.3):



R es una cadena alifática y Ar es un grupo aromático. En el caso de los compuestos aromáticos, la hidroxilación del anillo puede ocurrir por la apertura del mismo tras varios ataques de  $\text{HO}^\bullet$ , dando lugar a estructuras conjugadas o ácidos orgánicos (Litter, 2010).

Las velocidades de generación de los  $\text{HO}^{\bullet}$  y la competición de sustancias secuestradoras de  $\text{HO}^{\bullet}$  en disolución limitan la velocidad de reacción.

#### **4.2. ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES MEDIANTE POAs**

Los contaminantes emergentes, una vez se encuentran en el entorno, pueden sufrir distintos procesos:

- El compuesto se mineraliza a dióxido de carbono y agua.
- El compuesto se degrada debido a su carácter lipofílico y queda retenido en los fangos de sedimentación.
- El compuesto se metaboliza hacia una molécula más hidrofílica y pasa a través de la EDAR, llegando a las aguas superficiales. Estos compuestos son los que tienen una mayor persistencia en el medio ambiente.

La presencia de estos contaminantes en las aguas puede presentar problemas ya que son muy resistentes a la biodegradación, y por ello, en muchas ocasiones presentan efectos tóxicos sobre organismos vivos de todo tipo. Aumentando así la preocupación de la comunidad científica durante las últimas décadas como se demuestra en la Figura 4.2 con el aumento de las publicaciones sobre la eliminación de todo tipo de microcontaminantes mediante POAs (Legrini, 1993).

En la Tabla 4.3 se muestra el estado actual de utilización de algunos de los POAs y sus eficacias (Legrini, 1993).

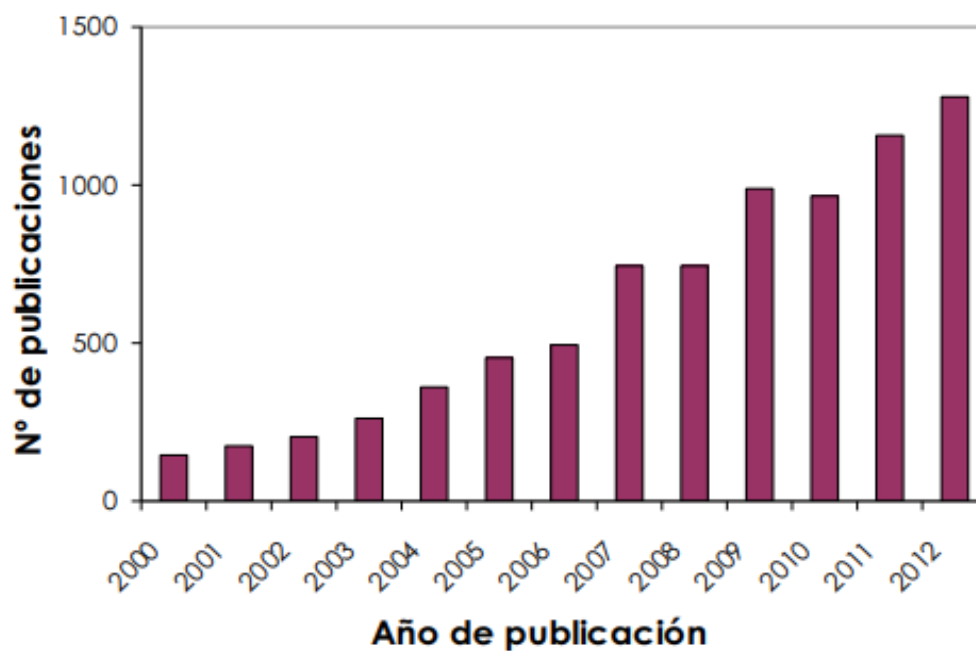


Figura 4.2. Publicaciones desde el año 2000 sobre POAs.

Tabla 4.3 POAs, eficacia y estado de desarrollo

PROCESO	EFICIENCIA	ESTADO DE DESARROLLO
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Baja	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /hv	Alta	Producción
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /catalizador	Alta	Producción
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /catalizador/hv	Alta	Piloto
O <sub>3</sub>	Media	Producción
O <sub>3</sub> /pH	Media	Producción
O <sub>3</sub> /hv	Media	Piloto
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>	Alta	Piloto
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub> /hv	Alta	Piloto
TiO <sub>2</sub> /hv	Baja-media	Piloto
VUV fotólisis	Media	Investigación/Piloto



La selección del mejor proceso para la depuración del agua dependerá de los estándares de calidad que deberá cumplir el agua a tratar y de la combinación de mayor efectividad al menos coste (Oller, 2011). Los factores más a tener en cuenta son:

- La calidad del agua residual inicial.
- La calidad final del agua que se ha de alcanzar.
- Las opciones de tratamientos convencionales existentes.
- La eficacia del tratamiento avanzado.
- La flexibilidad del tratamiento.
- El espacio disponible para los tratamientos.
- Los estudios económicos realizados.
- El análisis del ciclo de vida para conocer el impacto ambiental.
- El potencial de reuso del agua residual tratada

Se proponen unas estrategias para la selección de los tratamientos necesarios para la depuración de las aguas residuales a un coste razonable. Para ello, se tiene en cuenta el tipo de agua residual a tratar (composición, concentración, biodegradabilidad y toxicidad). Las estrategias también dependerán de las regulaciones nacionales e internacionales.

- Si el agua residual es biodegradable, a tener un tratamiento biológico, a no ser que los límites de descarga respecto al carbono orgánico total (COT), toxicidad y otros

parámetros físico-químicos ya estén satisfechos. Los tratamientos biológicos convencionales son actualmente lo más baratos y respetuosos con el medio ambiente.

- Si el agua residual es no-biodegradable, y su contenido orgánico es alto ( $COT > 0.1$  g/L), se ha de elegir un POA como pre-tratamiento y después realizar un tratamiento biológico posterior. Se habrá de evaluar si es suficiente para cumplir con los requisitos de la norma de descarga de efluentes.
- Si el agua residual es no-biodegradable, y su contenido orgánico es bajo ( $COT < 0.1$  g/L), pero su toxicidad es alta, se ha de emplear un POA que reduzca esta toxicidad. A continuación, será necesario un tratamiento biológico, ya que el efluente del POA puede cumplir con las normativas de descarga, o si no, será enviado a una EDAR pública.
- Si el agua residual es no biodegradable, y su contenido orgánico es bajo, así como su toxicidad, pero hay otros requerimientos físico-químicos (por ejemplo, que se trate de un efluente coloreado), se ha de emplear algún POA para lograr los requerimientos necesarios para su descarga.

En la Figura 4.3 se propone un diagrama con los pasos a seguir en caso de que se requiera aplicar un POA combinado con un tratamiento biológico para la depuración de un agua residual industrial (tóxica y/o biodegradable) (Oller, 2011).

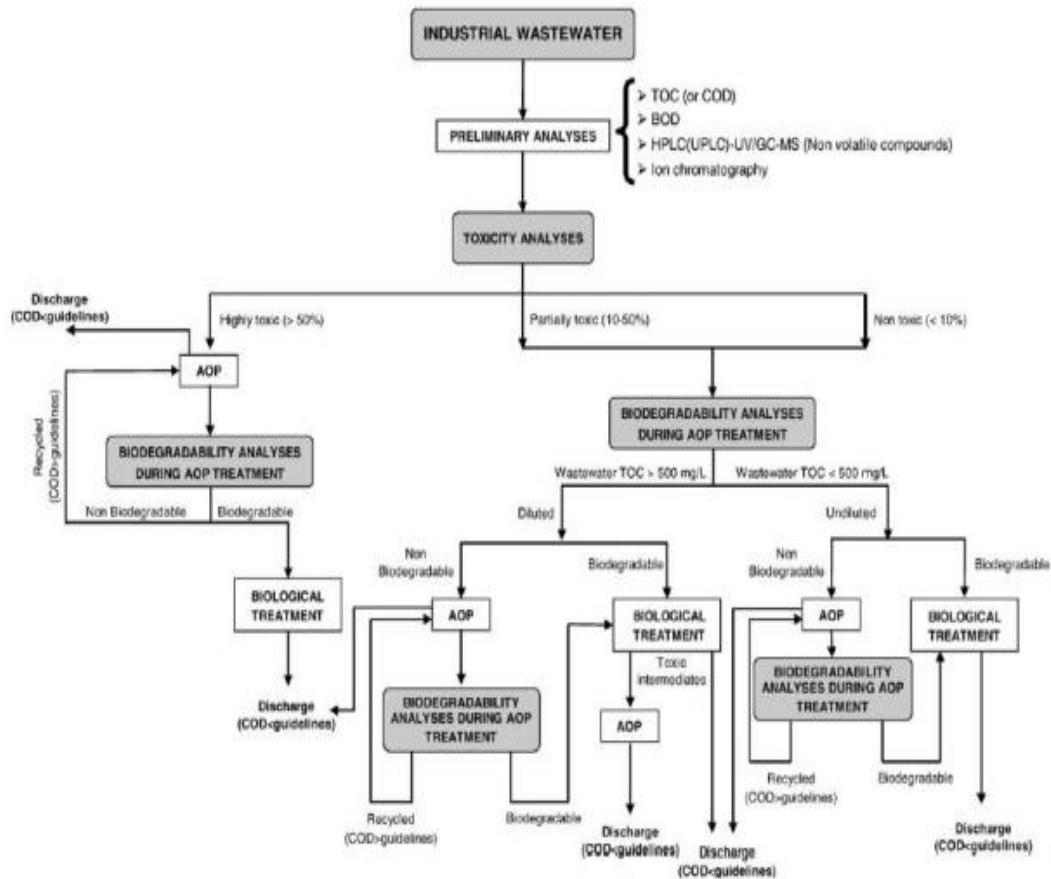


Figura 4.3. Estrategia para la selección del mejor tratamiento para un agua residual industrial tóxica y/o no biodegradable (Oller, 2011).

## 4.3. RADIACIÓN UV-FOTÓLISIS

### 4.3.1. FOTÓLISIS DIRECTA

Se ha demostrado la posibilidad de degradar contaminantes empleando la fotólisis directa con UV, lo cual permite el tratamiento de aguas sin la necesidad de emplear reactivos químicos (Canonica, 2008). Un fotón de 254 nm equivale a 4,89eV, lo cual es la energía suficiente para producir rupturas homolíticas y heterolíticas en moléculas.

La irradiación directa conduce a la promoción de una molécula del estado fundamental a un estado excitado. Estos estados excitados pueden sufrir homólisis, heterólisis o fotoionización. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales (Ecuación 4.4).



Estos radicales inicial reacciones en cadena y producen productos con un peso molecular más bajo. Con la presencia del oxígeno, son posibles reacciones adicionales con la generación del radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) (Ecuación 4.5).



Aunque su poder oxidante no es muy alto, puede degradar compuestos aromáticos sustituidos, con alta absorción en el rango UV (Legrini, 1993).

Entre las fuentes de radiación, las lámparas de baja presión de mercurio (germicidas) son simples y económicas. Generalmente se combinan con otros métodos convencionales. Ya que tienen unas limitaciones como su baja eficiencia, que solo son aplicables a compuestos que adsorben entre 200 y 300 nm y que dan resultados razonablemente buenos si se trata solo un único compuesto.

También, se ha demostrado cierta capacidad para degradar mezclas de fármacos y de PPCPs con lámparas UV de baja presión. Las degradaciones varían mucho dependiendo de si se aplican a compuestos por separado o en mezcla y de la absorción UV que presente cada compuesto (Canonica, 2008).

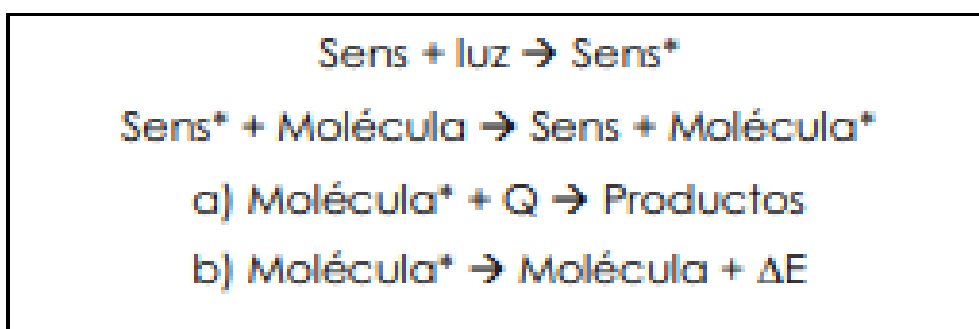
La radiación ultravioleta de vacío (VUV), con un rango de longitudes de onda de 140 a 200 nm, tiene importantes aplicaciones en la microelectrónica y como técnica medioambiental para la producción de agua ultrapura, o en reacciones de degradación de contaminantes.

La fotólisis del agua empleando VUV, da lugar a  $\text{HO}^\bullet$  y  $\text{H}^\bullet$  (Ecuación 4.6). Esta reacción es empleada para oxidar compuestos orgánicos refractarios y para iniciar las degradaciones oxidativas de estos compuestos hacia la mineralización (Canonica, 2008).



#### 4.3.2. FOTÓLISIS INDIRECTA-FOTOSENSIBILIZACIÓN

La fotosensibilización supone la generación, mediante absorción de luz, del estado excitado de un colorante, llamado fotosensibilizador, de manera que éste es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula presente en el medio circulante, obteniéndose entonces un estado excitado de la misma (Figura 4.4). El asterisco representa los correspondientes estados excitados. La nueva molécula excitada puede reaccionar con otras especies químicas (Q) existentes en el medio, dando lugar a productos de reacción. En caso de que no lo haga, terminará volviendo a su estado fundamental tras la liberación de su exceso de energía ( $\Delta E$ ) al medio circundante (Frenadillo, 2005).



*Figura 4.4. Representación esquemática del proceso de fotosensibilización para un fotosensibilizador genérico (Sens) y una molécula cualquiera.*

Para el tratamiento de las aguas residuales con radiación UV, la presencia de MOD puede disminuir la probabilidad de que ocurra fotólisis directa, ya que esta interfiere en la transferencia de la luz a través del medio acuoso, filtrándola o apantallándola. Esta MOD puede interaccionar con la luz UV en el caso de que existan fotosensibilizadores en el medio, viéndose favorecida la degradación de los microcontaminantes que haya en el agua (De la Cruz, 2012).

El fenómeno de la fotólisis indirecta para la degradación de contaminantes ha sido estudiado en aguas naturales en la primera capa iluminada por el sol. La luz puede proporcionar a un fotosensibilizador hasta su estado triplete de excitación (Ecuación 4.7). Este estado excitado puede desactivarse con la formación de oxígeno molecular singlete ( $^1\text{O}_2$ ) cuando esta energía es transferida al oxígeno (Ecuación 4.8). El oxígeno singlete es una forma excitada del oxígeno, que puede reaccionar con ciertos microcontaminantes (Canonica, 2008).



Otra forma de desactivación del  ${}^3\text{MOD}^*$  puede ser la reacción del mismo con un microcontaminante directamente, sufriendo una reducción la molécula excitada y produciendo un radical catiónico intermedio del contaminante, que podrá adentrarse en otras reacciones paralelas hasta llegar a ser oxidado irreversiblemente (Canonica, 2007).

#### 4.3.3. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El tratamiento de microcontaminantes con radiación UV y peróxido de hidrógeno esta relacionado con la generación de los radicales hidroxilo a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por la acción de la luz. La molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede romperse por la acción de los fotones con energía superior a la de la unión O – O<sup>1</sup>, y tiene un rendimiento cuántico casi unitario ( $\varphi_{\text{HO}^*} =$

0.98 a 254 nm) por lo que produce casi cuantitativamente dos  $\text{HO}^\bullet$  por cada molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Ecuación 4.9).



La velocidad a la que ocurre la fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el agua depende del pH, que aumenta en condiciones alcalinas (Legrini, 1993). Esto es debido a que la base conjugada del peróxido de hidrógeno ( $\text{HO}_2^-$ ) tiene un coeficiente de absorción mayor ( $\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) que el propio  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\epsilon_{254} = 18.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (Ecuación 4.10).



En la Figura 4.5 se muestra la secuencia de reacciones que ocurren en un proceso UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , empleado en la oxidación de sustancias orgánicas.

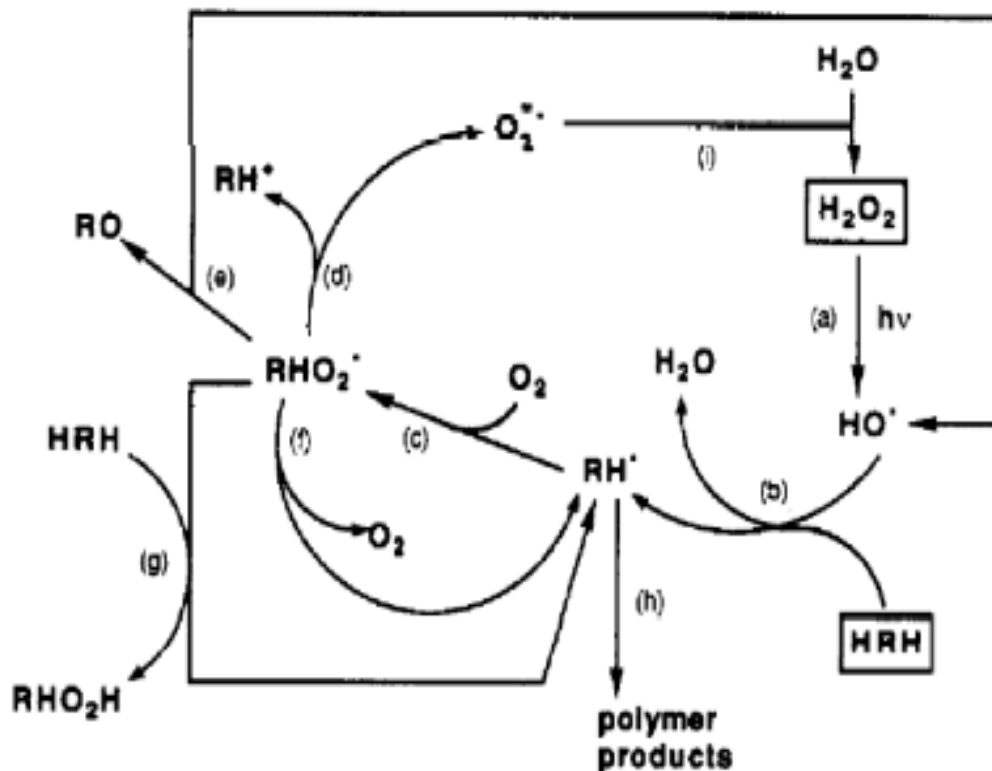


Figura 4.5. Sistema de reacciones en el UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (Legrini, 1993).

Los radicales hidroxilo generados a partir de la fotólisis del peróxido de hidrógeno (a) reaccionan con compuestos orgánicos (RH), a través de la abstracción de un hidrógeno (b), para producir un radical orgánico (RH<sup>•</sup>). Este radical reacciona (c) con el oxígeno disuelto para dar lugar al radical peroxilo (RHO<sub>2</sub><sup>•</sup>), iniciando así las reacciones de oxidación térmica, para las que se proponen tres caminos: (d) heterólisis y generación de cationes orgánicos (RH<sup>+</sup>) y anión superóxido (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>), (e) conversión 1,3-hidrógeno y homólisis para dar radicales hidroxilo y compuestos carbonilos, y (f) la reacción de vuelta a RH<sup>•</sup> y O<sub>2</sub>.

También puede ocurrir que tenga lugar la abstracción de hidrógeno de un compuesto orgánico (g) a partir del radical RHO<sub>2</sub><sup>•</sup>. En medio acuoso, los cationes reaccionarán por solvólisis y el anión superóxido se desprotonará para dar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (i).

La fotólisis del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. El 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Normalmente se emplean lámparas de 254 nm, debido a que la absorción máxima del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es a 220 nm. El uso de lámparas de Xe/Hg sería más conveniente debido a que emiten en el rango de 210-240 nm, pero son menos económicas.

En el tratamiento se puede aprovechar si existen otras especies que absorben los fotones y se fotolizan directamente, mejorando así la eficacia del proceso de destrucción oxidativa. Como la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución, es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa.

También, en este proceso con un exceso de peróxido y altas concentraciones de HO<sup>•</sup>, tienen lugar reacciones competitivas que resultan en detrimento de la degradación de los contaminantes. Los HO<sup>•</sup> son susceptibles de recombinarse o reaccionar según las Ecuaciones 11-14.







Las reacciones (4.11) y (4.14) consumen  $\text{HO}^\bullet$  y disminuyen la probabilidad de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para evitar un exceso que podría retardar la degradación.

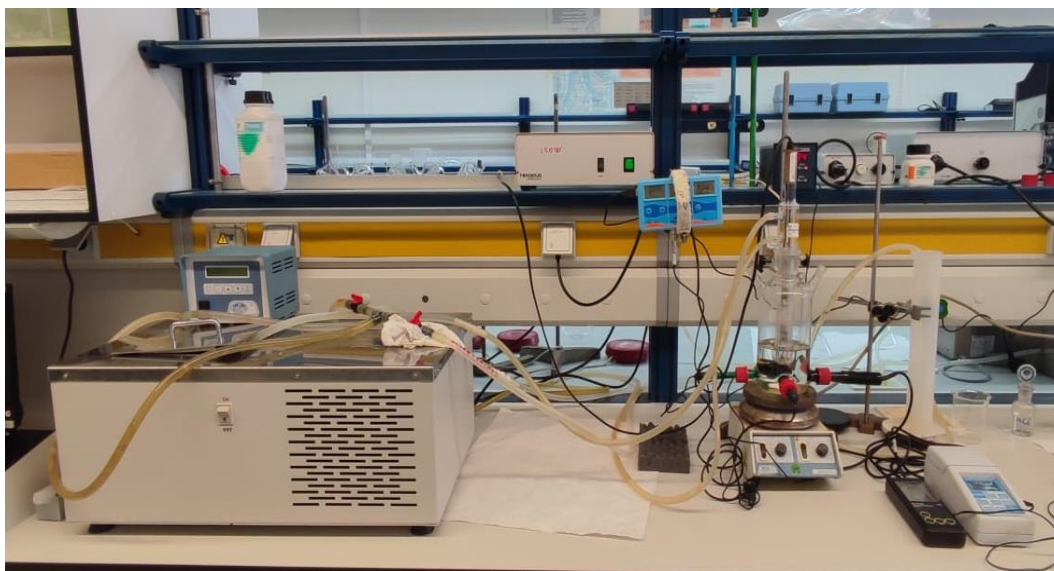
El método UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$  es uno de los POAs más antiguos, utilizado con éxito para la degradación de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles y plaguicidas, entre otros (Legrini, 1993).

El uso de UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$  ofrece grandes ventajas: se trata de un oxidante muy accesible, térmicamente estable, con el poder de almacenarse in situ y con solubilidad infinita en agua. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. Como desventaja, se necesitan altas concentraciones del oxidante.

## 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 5.1. SISTEMA DE REACCIÓN

Para llevar a cabo la metodología experimental del proceso, se ha realizado el montaje y puesta a punto del sistema de reacción utilizado mostrado en la Figura 4.1. Para ello se han realizado conexiones entre los equipos mostrados.

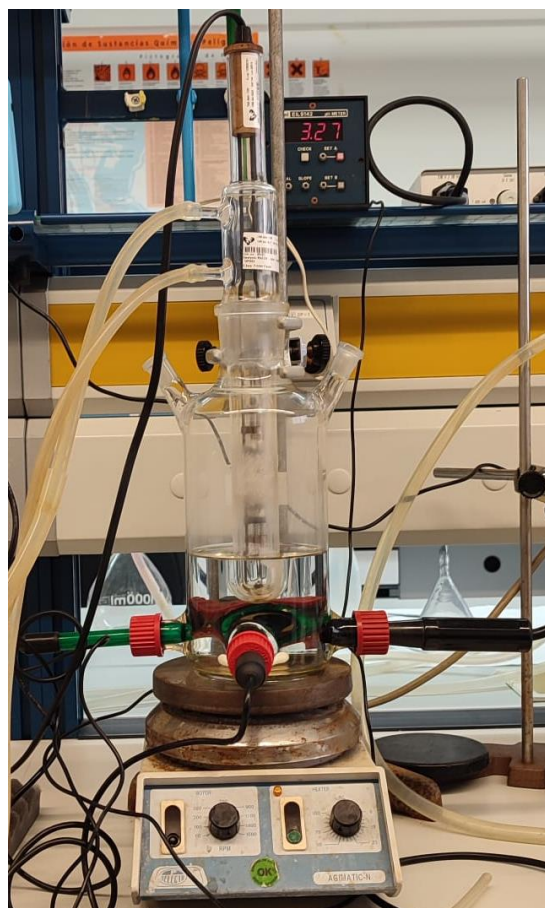


*Figura 4.1. Equipo experimental de oxidación.*

El sistema es alimentado con los siguientes reactivos.

- Disoluciones de sulfametoxazol. La concentración de sulfametoxazol utilizada en los ensayos es de  $C=50.0$  mg/L y el volumen empleado ha sido de 1.0 L.
- Disoluciones de peróxido de hidrógeno  $[H_2O_2]=0 - 200.0$  mM.

Los experimentos se han realizado operando con un reactor fotocatalítico con agitación magnética. El reactor incluye una lámpara ultravioleta de media presión de 150 W (Heraeus, 85.8V, 148.8W, 1.79A, con una transmisión de entre 300 y 570 nm del 95%) (Figura 4.2). A continuación, se le añade el peróxido de hidrógeno como oxidante considerando ese momento el comienzo de la reacción. Durante todo el tratamiento de oxidación se mantiene constante la temperatura de la mezcla de la reacción  $T=25^{\circ}\text{C}$ , utilizando un baño calorifugado (Frigiterm-Selecta) que recircula agua a través de una vaina de cuarzo en la que se encuentra insertada la lámpara UV.



*Figura 4.2. Reactor fotocatalítico.*

## 5.2.MÉTODOS DE ANÁLISIS

A continuación, se van a explicar con más detalle los métodos de análisis empleados para llevar a cabo el desarrollo experimental planteado.

### 5.2.1. MEDIDA DEL pH

La medida del pH a lo largo de la reacción se ha realizado mediante un pH-metro (Kent EIL 9142) (Figura 4.3).



*Figura 4.3. Controlador de pH (Kent EIL 9142).*

### 5.2.2. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN

Para el análisis de la concentración del sulfametoxazol y los intermedios de reacción se ha utilizado un equipo de Cromatografía Líquida de Alta Resolución HPLC (Agilent Technologies 1200 Series) mostrado en la Figura 4.4, que se compone de los dispositivos que se citan a continuación.

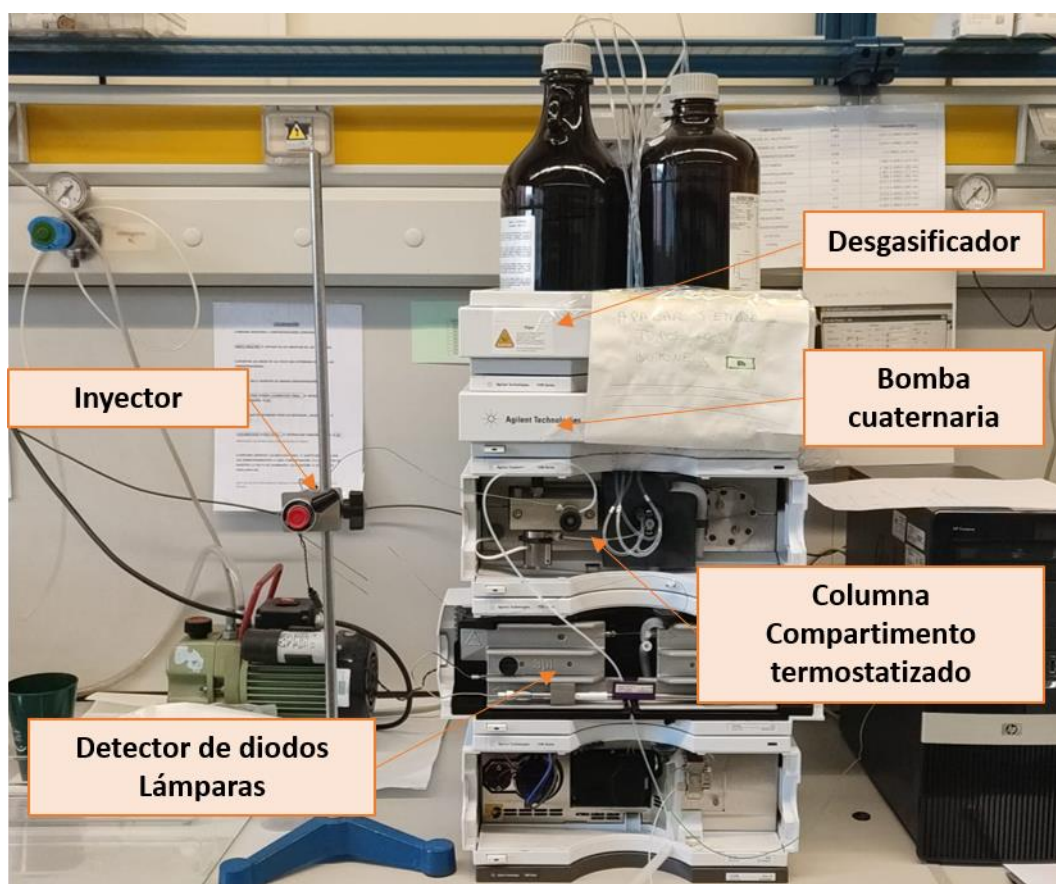


Figura 4.4. *Equipo de Cromatografía Líquida de Alta Resolución, HPLC (Agilent Technologies 1200 Series).*

- Inyector manual: a través de este elemento se introduce la muestra a analizar en el equipo. Para ellos se introduce una aguja con un volumen conocido y se pincha.



- Desgasificador de vacío: la bomba del HPLC aspira el disolvente de las botellas y lo hace pasar a través de unas membranas especiales de plástico del contenedor de vacío. A medida que el disolvente atraviesa los tubos de vacío, cualquier gas disuelto en el mismo atraviesa las membranas hasta el contenedor de vacío. Los disolventes estarán prácticamente desgasificados.
- Bomba cuaternaria: la bomba cuaternaria está compuesta por una cabina de disolventes, un desgasificador de vacío y una bomba de gradiente de cuatro canales. Esta última comprende una válvula de partición de alta velocidad y un dispositivo de bomba. Su cometido es crear los flujos de disolvente necesarios para el análisis.
- Compartimento termostatzado de columna: es un compartimento de columna apilable de temperatura controlada para el HPLC. Su función es calentar y refrigerar, y así poder cumplir los requisitos externos para lograr la reproducibilidad del tiempo de retención.
- Detectores de diodos y de longitud de onda múltiple: el detector está diseñado para suministrar el máximo rendimiento óptico. Su fuente de radiación es una combinación de una lámpara de descarga de arco de deuterio para el rango de longitud de onda ultravioleta (UV), y una lámpara de wolframio para el rango visible (Vis) y el rango infrarrojo cercano (SWNIR). En el espectrógrafo, la luz se dispersa sobre la matriz de diodos mediante una red de difracción holográfica. Ello permite tener un acceso simultáneo a toda la información de las longitudes de onda.

El análisis cuantitativo para la determinación de la concentración del sulfametoxazol y sus subproductos de reacción se lleva a cabo mediante la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) acoplado a un espectrofotómetro que detecta los compuestos de naturaleza aromática a  $\lambda=280$  nm,  $\lambda=254$  nm,  $\lambda=242$  nm y  $\lambda=210$  nm.

### Características cromatográficas del equipo:

- Sistema impulsor de disolventes bomba cuaternaria Agilent Serie 1200.
- Columna C18 de Phenil 5.µm de diámetro WATERS.
- Detector DAD y MWD Agilent 1200 de longitud de onda dual.

### Condiciones de operación:

- |                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| • Composición del eluyente | MeOH/H <sub>2</sub> O |
| • Proporción               | 20/80                 |
| • Flujo en modo gradiente  | 0.3/0.1/1.0           |
| • Modo de tiempo           | 2.0/4.0/6.0           |
| • Presión                  | 3000-3300 psias       |
| • Volumen inyección manual | 25 µL                 |
| • Temperatura              | 25°C                  |
| • Longitudes de onda       | 210/242/254/280 nm    |

### 5.2.3. CONTROL DE LA TEMPERATURA

Para el control de la temperatura a la que se realiza la reacción, se utiliza un reactor provisto de una camisa de refrigeración conectada a un baño calorifugado (Frigiterm-10 Selecta). Mediante una bomba peristáltica se recircula agua a través de la camisa de refrigeración, manteniendo de esta forma la temperatura constante (Figura 4.5). El baño termostático posee una bomba de agitación/recirculación que permite la recirculación del agua a través de un circuito externo. La temperatura actual del agua se muestra en el indicador PV (point value) del panel, mientras que la temperatura de consigna se muestra en SV (set value).

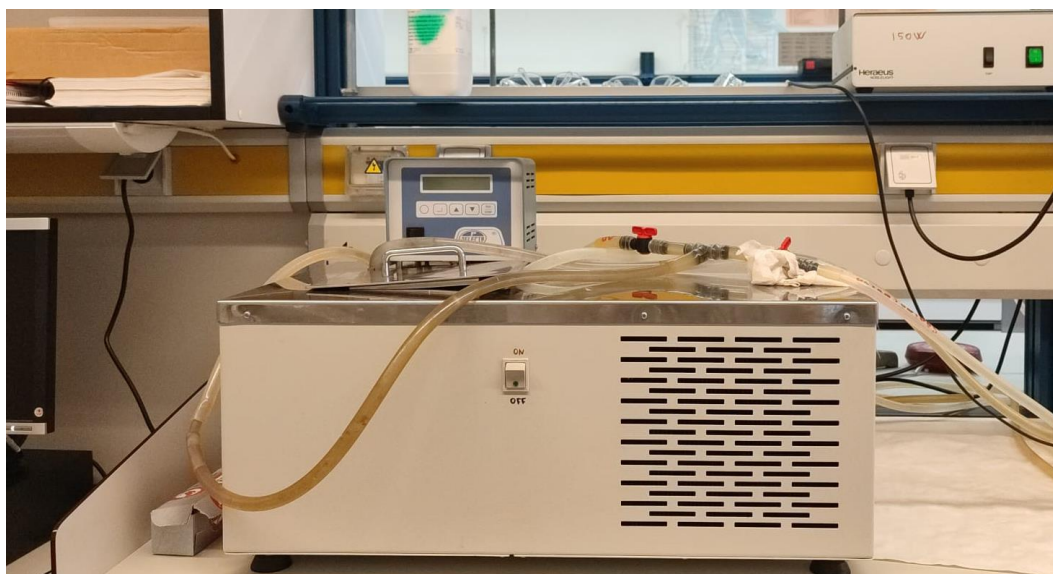


Figura 4.5. Baño Termostático (*Frigiterm-Selecta*).

### 5.2.4. COLOR

Para la medida del color se ha utilizado el método espectrofotométrico normalizado de análisis de color a  $\lambda=455$  nm. Este método es utilizado mayoritariamente en vertidos industriales de aguas contaminadas las cuales presenta colores poco usuales, utilizando



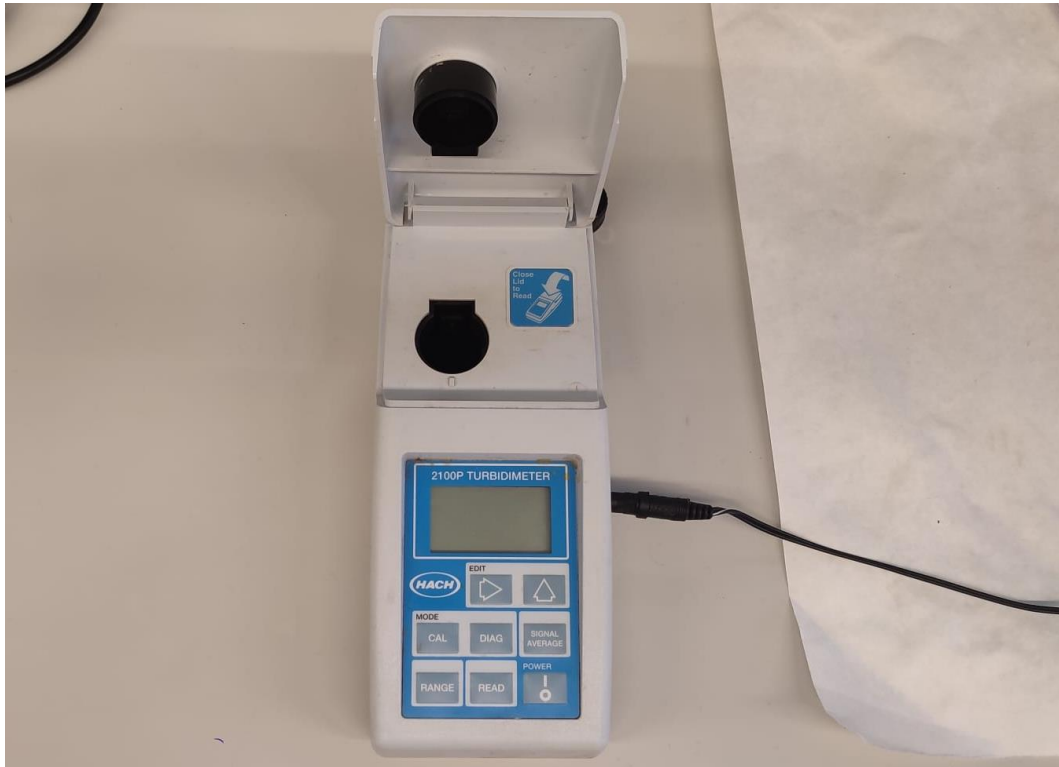
un Espectrofotómetro UV/Vis Zuzi spectrophotometer model 4201/20 (Figura 4.6). Los cambios de color estudiados se producen por la degradación del sulfametoxazol en compuestos intermedios que tienen color.



*Figura 4.6. Spectrophotometer UV/Vis (Zuzi model 4201/20).*

#### 5.2.5. TURBIDEZ

La turbidez de las aguas se debe a la presencia de material suspendido y coloidal como arcilla, limo, materia orgánica e inorgánica, plancton y otros organismos microscópicos. Para su análisis se ha utilizado el turbidímetro nefelométrico HACH 2100P turbidimeter (Figura 4.7). Este turbidímetro está equipado con una célula de vidrio circular de un volumen de 10 mL, en esta se mide la turbidez causada por partículas suspendidas en el líquido en unidades de NTU (Unidad de Turbidez Nefelométrica). Esta medida se obtiene haciendo pasar un rayo de luz a través de la muestra se mide la luz reflejada por las partículas en un ángulo de 90° con respecto al rayo incidente.



*Figura 4.7 Turbidímetro (HACH 2100P).*

#### 5.2.6. OXÍGENO DISUELTO

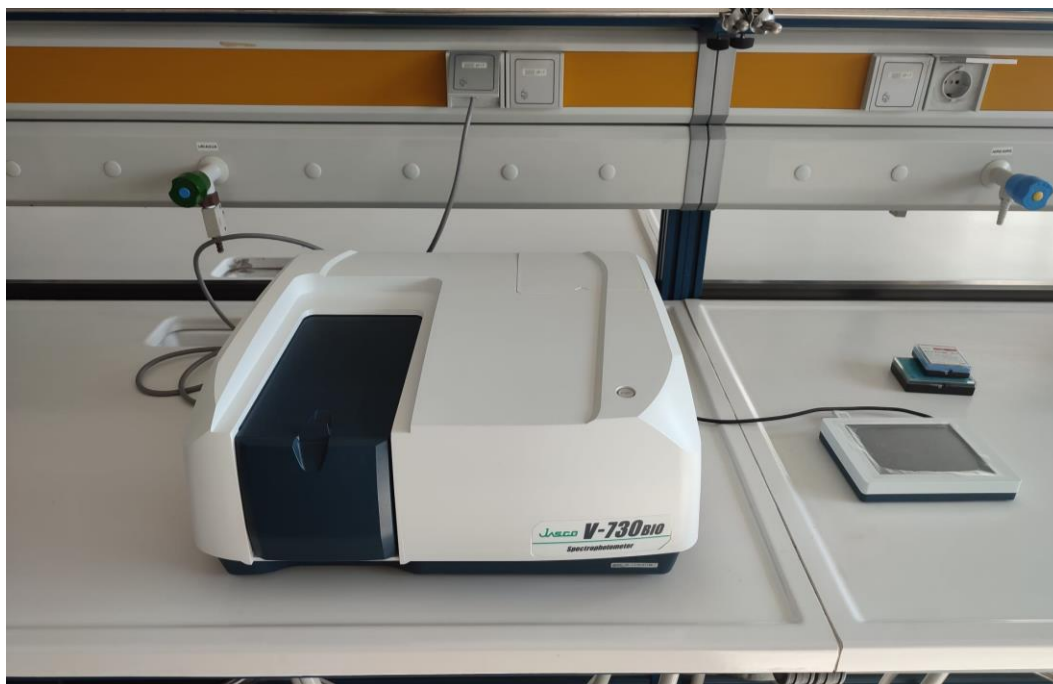
Se utiliza el método de electrodos de membrana para calcular el oxígeno disuelto en el agua. Este método se basa en la tasa de difusión del oxígeno molecular a través de una membrana plástica permeable al oxígeno, que recubre el elemento sensible de un electrodo y actúa a la vez como una barrera de difusión contra muchas impurezas que interfieren para la determinación del OD. El oxígeno disuelto se ha medido utilizando un medidor de oxígeno HI 9142-Hanna (Figura 4.8).



*Figura 4.8. Medidor de oxígeno disuelto (HI 9142).*

#### 5.2.7. AROMATICIDAD

La aromaticidad de las muestras se ha analizado a 254 nm utilizando el Espectrofotómetro UV/Vis (Jasco V-730 BIO) (Figura 4.9).



*Figura 4.9. Espectrofotómetro Jasco V-730 BIO (Figura 4.9).*

### 5.3.REACTIVOS EMPLEADOS

Los reactivos empleados en el desarrollo experimental son los que se muestran a continuación:

- Hydrogen Peroxide (Panreac) 30% w/v (100 vol.) PA ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).
- Sulfametoxazol (Vencaser) Riqueza = 100.6% ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ).

## 6. RESULTADOS

### 6.1. OXIDACIÓN DE SMX MEDIANTE UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

En la Figura 6.1 se muestran las cinéticas de oxidación de SMX que se han representado en función de los valores normalizados de concentración ( $[SMX]/[SMX]_0$ ), junto con la pérdida de aromaticidad del agua ( $[A_{254}]/[A_{254}]_0$ ). Tal y como se observa, la concentración de SMX disminuye de forma exponencial con el tiempo hasta alcanzar un valor estable, comprobando que, a medida que se oxida el SMX, disminuye la aromaticidad del agua. Este hecho es debido a que, el SMX se degrada a especies menos aromáticas, que, en términos de estabilidad termodinámica, se tratarían de compuestos de cadena abierta menos estables que la molécula de SMX, que contiene un anillo de benceno en su estructura molecular.

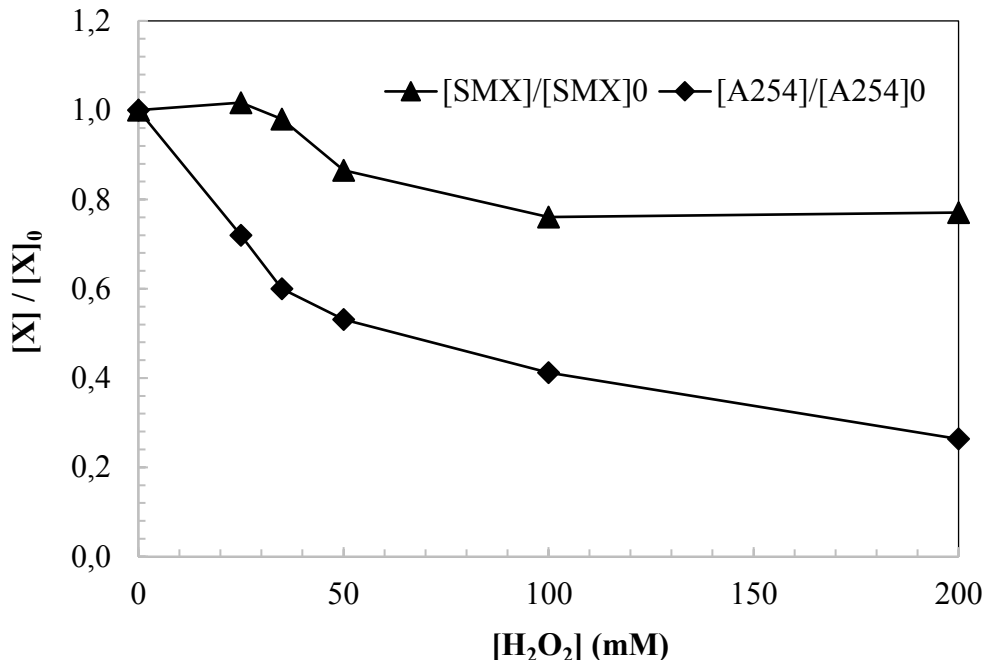


Figura 6.1. Valores normalizados de concentración del sulfametoxazol [SMX] y aromaticidad (UA) durante la oxidación de SMX mediante UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[H_2O_2]_0=35.0$  mM;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, durante la oxidación de soluciones acuosas de SMX se genera un fuerte color marrón en el agua que va acompañado de una elevada formación de turbidez (hasta 62 NTU). En la Figura 6.2 se muestran las cinéticas de formación de color y turbidez durante la degradación de SMX empleando relaciones molares de oxidante del orden de 177 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$ /mol SMX y operando a  $\text{pH}=4.5$ , que son las condiciones que conducen a los máximos niveles de color y turbidez en las aguas tratadas. Se observa que tanto el color como la turbidez aumentan rápidamente durante los primeros 30 min de reacción, y a continuación, muestran una formación más lenta y de menor intensidad, hasta alcanzar un valor estable. Esta evolución indicaría que los intermedios coloreados que aportan turbidez al agua, se generan durante los primeros minutos de la oxidación del SMX, como consecuencia del fuerte ataque radicalario de los radicales hidroxilo.

Estudios reportados en la bibliografía sobre la oxidación de SMX empleando diferentes POAs, tales como, procesos de adsorción (Kurup, 2012), nanofiltración con membranas (Nghiem et al., 2008), carbón activo (Gonçalves et al., 2012), procesos fotocatalíticos (Naraginti et al., 2018) o tecnologías basadas en el empleo de la luz UV (Lester et al., 2010) no hacen referencia al color ni a la turbidez. Por ello, este estudio va a modelizar y explicar las causas que originan la formación de color y turbidez en el agua en base al mecanismo de degradación del SMX.

El control de la turbidez es de especial importancia, debido a que está directamente relacionado con la eficacia de los procesos de desinfección, bien sean químicos (cloro u otros biocidas), como físicos (radiaciones UV). La Directiva (UE) 2020/2184 sobre la calidad del agua destinada al consumo humano indica que la turbidez es un parámetro que debe de estar controlado en las instalaciones de suministro de agua, no debiendo superar 1 NTU. Según el Reglamento (UE) 2020/741 sobre los requisitos mínimos para la reutilización del agua, entre los requisitos de calidad de las aguas regeneradas para el riego agrícola, las aguas obtenidas en el tratamiento secundario, filtración y desinfección deben presentar unos niveles de turbidez  $\leq 5$  NTU.

El peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante además de un buen reactante desde el punto de vista ecológico, ya que se descompone a agua y/o oxígeno. El éxito del

proceso radica en la formación estequiometría de dos radicales hidroxilo a partir de la descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (García, 2007) tal y como se muestra en la Ecuación 6.1.

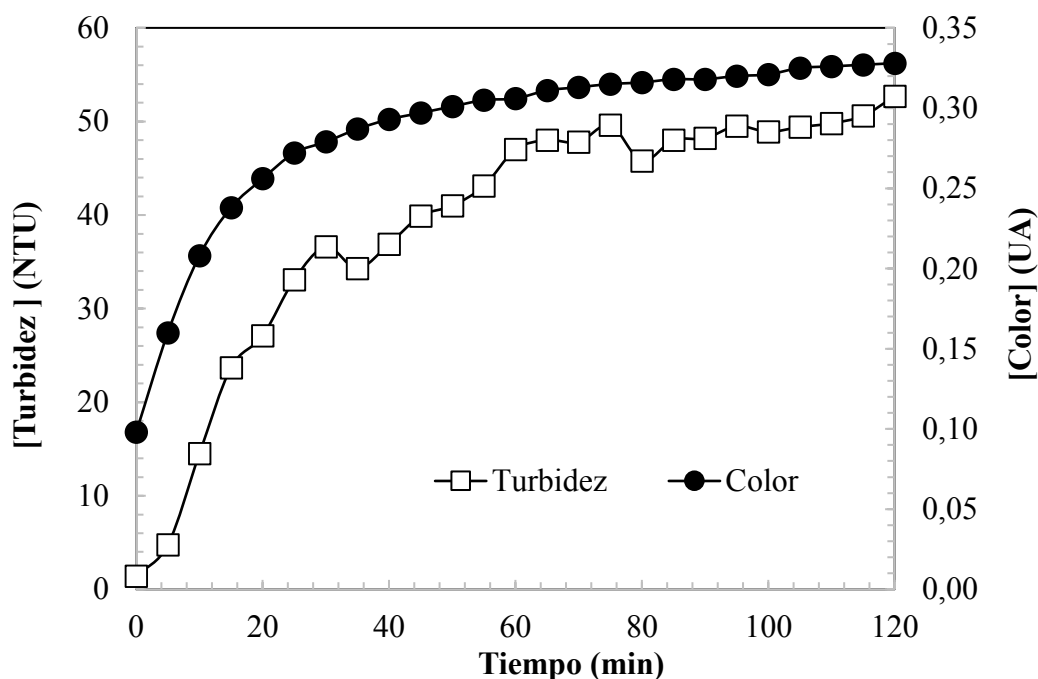
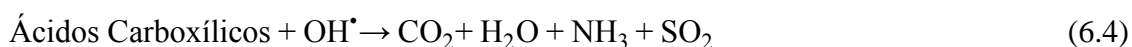
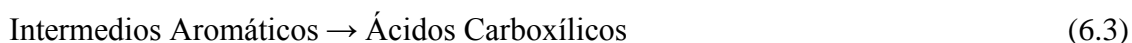


Figura 6.2. Turbidez (NTU) y color (UA) durante la oxidación de SMX mediante  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Condiciones experimentales  $[\text{SMX}]_0=50.0 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}_0=4.5$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=35.0 \text{ mM}$ ;  $[\text{UV}]=150 \text{ W}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ .

El peróxido de hidrógeno mediante la luz ultravioleta se descompone en radicales hidroxilo, que reaccionan con el SMX produciendo intermediarios de oxidación (Ecuaciones 6.2-6.4). Estos intermediarios inicialmente presentan elevada aromaticidad y grupos cromóforos en su estructura interna debido a que el SMX contiene un anillo de benceno con dobles enlaces conjugados. Debido a la naturaleza de estos intermediarios, pueden aportar color y turbidez en el agua. Este es el caso de la p-benzoquinona y 4-amino-fenol. A su vez, los intermediarios aromáticos se van degradando a ácidos

carboxílicos de naturaleza incolora, como son el ácido oxálico y el ácido acético. Finalmente, si las condiciones del sistema son los suficientemente oxidantes, los ácidos carboxílicos se pueden mineralizar hasta  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{SO}_2$ .



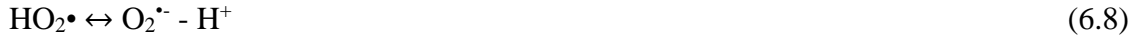
A su vez, como se muestra en la Figura 6.3 durante los primeros 30 min de reacción disminuye la concentración inicial de oxígeno disuelto desde  $[\text{DO}]_0 = 4.3 \text{ mg/L}$  hasta  $[\text{DO}] = 3.2 \text{ mg/L}$ . Durante esta primera etapa, se genera una elevada carga de radicales oxidantes en el sistema que degradan la carga contaminante que contiene el agua. Estas condiciones oxidantes del sistema causan un consumo del oxígeno disuelto en el agua a través de las reacciones de oxidación con la materia orgánica.

El aumento del oxígeno disuelto es debido a que los radicales libres ( $\text{R}^\bullet$ ) centrados en el carbono reaccionan con el oxígeno disuelto siguiendo el mecanismo de Dorfman generando radicales peroxilo ( $\text{R-O}_2^\bullet$ ) (Ecuación 6.5). A continuación, los radicales peroxilo reaccionan con el agua generando radicales hidropéroxido  $\text{HO}_2^\bullet$  según la Ecuación 6.6 (Watkinson, Murby, Costanzo, 2007).



A continuación, tiene lugar una etapa donde la concentración de oxígeno disuelto aumenta, debido a que se está operando con exceso de peróxido de hidrógeno. Entonces, el exceso de oxidante reacciona con los propios radicales hidroxilo (Ecuación 6.7) dando lugar a reacciones de auto-descomposición del peróxido de hidrógeno, que producen oxígeno molecular (Ecuaciones 6.8-6.10).





Por otro lado, en la Figura 6.3 se muestra que el pH del sistema disminuye a lo largo de la reacción. Esto es debido a que los procesos de oxidación avanzada se basan en la oxidación de especies contaminantes por reacción con los radicales hidroxilo. Estos radicales son especies que aportan acidez al agua, por ello, a medida que se generan en el sistema el pH es cada vez más ácido.

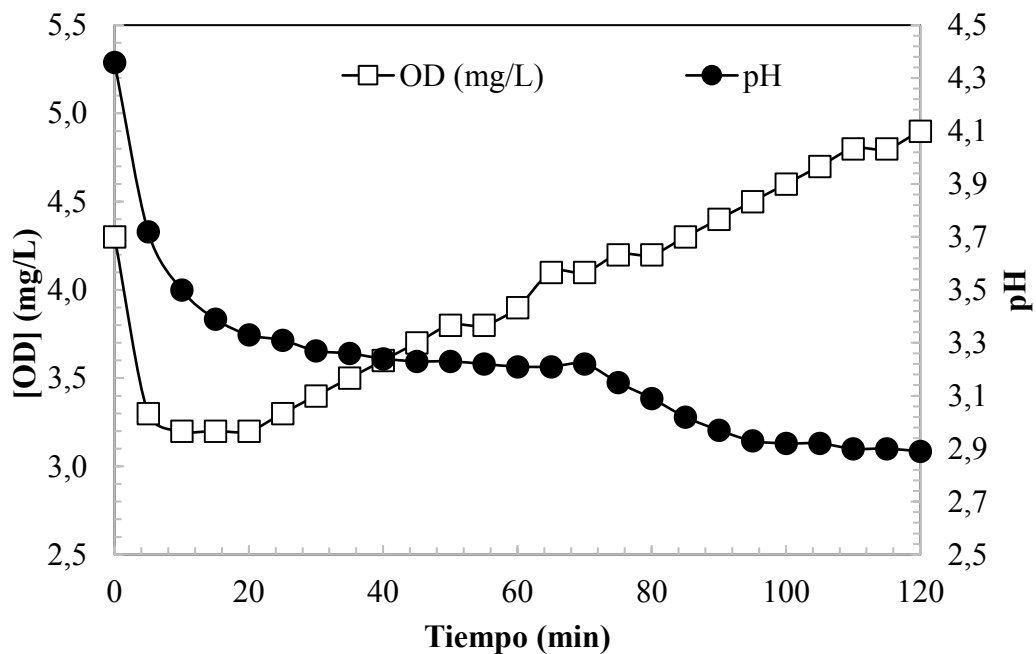


Figura 6.3. Oxígeno disuelto (mg/L) y pH durante la oxidación de SMX mediante UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Condiciones experimentales [SMX]<sub>0</sub>=50.0 mg/L; pH<sub>0</sub>=4.5; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=35.0 mM; [UV]=150 W; T=25°C.

## 6.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE $H_2O_2$

En la Figura 6.4 se muestran los rendimientos (%) de oxidación de SMX y de pérdida de aromaticidad de las aguas tratadas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno empleada en el tratamiento ( $[H_2O_2]$  mM) una vez alcanzado el estado estacionario. En las Ecuaciones 6.11 y 6.12 se muestran las relaciones empleadas para calcular los rendimientos.

$$\mu_{SMX} (\%) = \left[ \left( \frac{C_{SMX0} - C_{SMXf}}{C_{SMX0}} \right) \right] 100 \quad (6.11)$$

$$\mu_{Arom} (\%) = \left[ \left( \frac{C_{Arom0} - C_{SMXAromf}}{C_{Arom0}} \right) \right] 100 \quad (6.12)$$

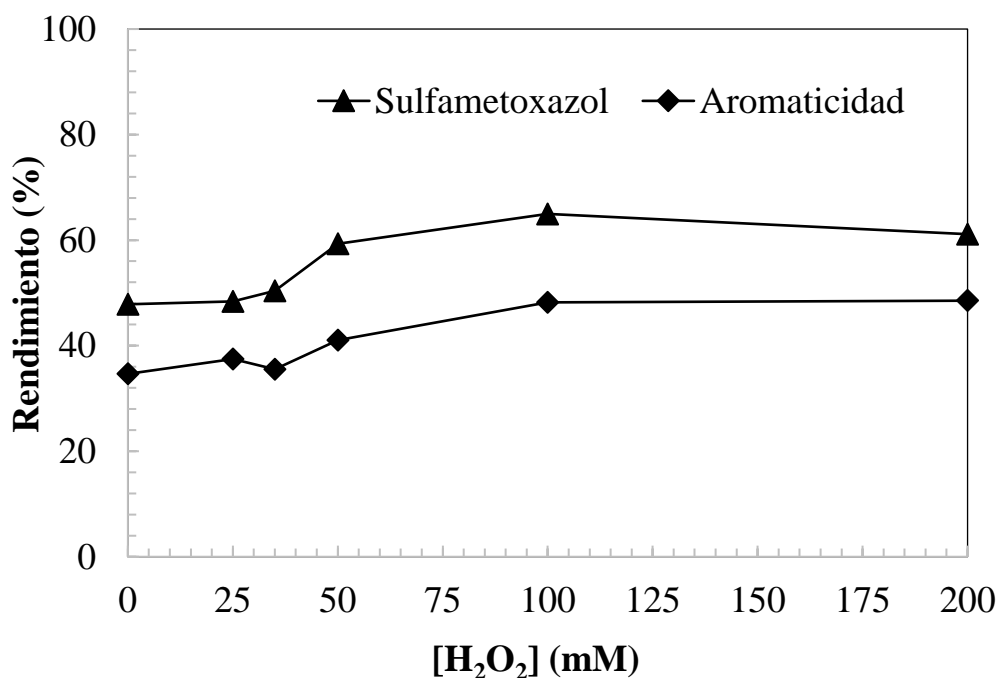


Figura 6.4. Rendimientos (%) de oxidación de SMX y de pérdida de aromaticidad con la concentración empleada de  $[H_2O_2]$ . Condiciones experimentales  $[SMX]_0 = 50.0$  mg/L;  $pH_0 = 4.5$ ;  $[UV] = 150$  W;  $T = 25^\circ C$ .

Los resultados permiten comprobar que cuando la concentración empleada de peróxido de hidrógeno [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] de 100.0 mM, se obtienen los mayores rendimientos tanto para la degradación de SMX (65%) como para la pérdida de la aromaticidad (48%). A partir de una concentración de [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] superior a 100.0 mM el rendimiento no mejora sustancialmente, esto es debido a un exceso de oxidante. Los radicales hidróxilo reaccionan con el exceso de oxidante dando lugar a reacciones de auto-descomposición del peróxido de hidrógeno a agua, lo que ocasiona una pérdida de reactivo que no se aprovecha en el tratamiento de oxidación de SMX. El porcentaje en la remoción disminuye, debido a la posibilidad de que se generen reacciones competitivas, que producen un efecto inhibitorio para la degradación del sulfametoxazol, ya que el radical  $\text{HO}^\bullet$  tiende a recombinarse o a reaccionar.

En la Figura 6.5 se muestra el color y la turbidez de las muestras oxidadas a los diferentes valores de concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El color aumenta desde una concentración de 0 mM a 35.0 mM, donde al agua oxidada muestra un aspecto amarillo claro, hasta alcanzar un valor máximo a [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 35.0 mM, caracterizada por un color marrón oscuro. A valores de concentración superiores a 35.0 mM, el color va disminuyendo a medida que la concentración es más alta. Analizando la turbidez, se observa que aumenta hasta alcanzar su pico con una concentración de peróxido de hidrógeno 35.0 mM. Con concentraciones mayores la turbidez comienza a disminuir.

La degradación de SMX ocurre a través de tres vías principales. En primer lugar, se produce la hidroxilación de los anillos. En una segunda vía, se produce la abertura de los anillos de benceno e isoxazol (incolores). En tercer lugar, se produce la escisión del enlace S-N central seguida de hidrólisis, que origina la formación de 3-amino-5-metilisoxazol (amarillo) y 4-sulfonilanilina (incolores). El posterior ataque radicalario, produce la apertura de los anillos, dando como resultado la formación de ácidos carboxílicos como el ácido oxálico (incolores) y el ácido acético (incolores) (Gonçalves et al., 2012). Se teoriza que la 4-sulfonilanilina se degrada a anilina (incolores) y luego a p-benzoquinona (marrón). Las reacciones de hidroxilación y apertura del anillo pueden ocurrir antes de la escisión del enlace S-N, dando como resultado la formación de intermedios de mayor peso molecular. Si se completa la reacción de oxidación, los compuestos orgánicos se

oxidarán por completo a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{SO}_2$ . En la Figura 6.6 se muestra la evolución de color que tienen las muestras para las diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleadas.

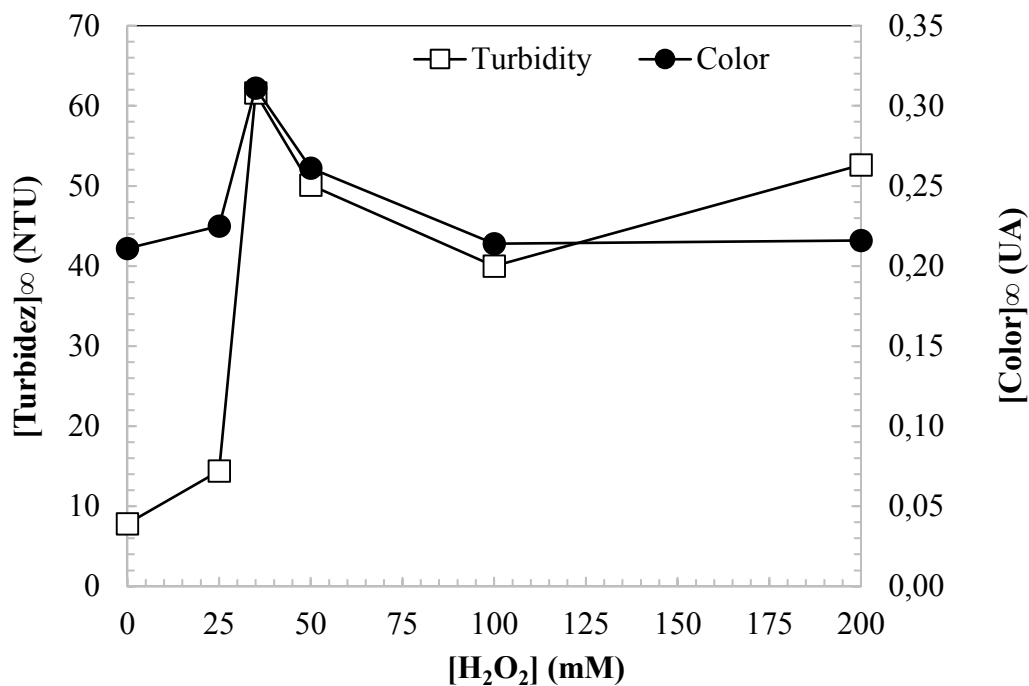


Figura 6.5. Variación de la turbidez y del color con la concentración de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ . Condiciones experimentales  $[\text{SMX}]_0=50,0 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}_0=4,5$ ;  $[\text{UV}]=150 \text{ W}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ .

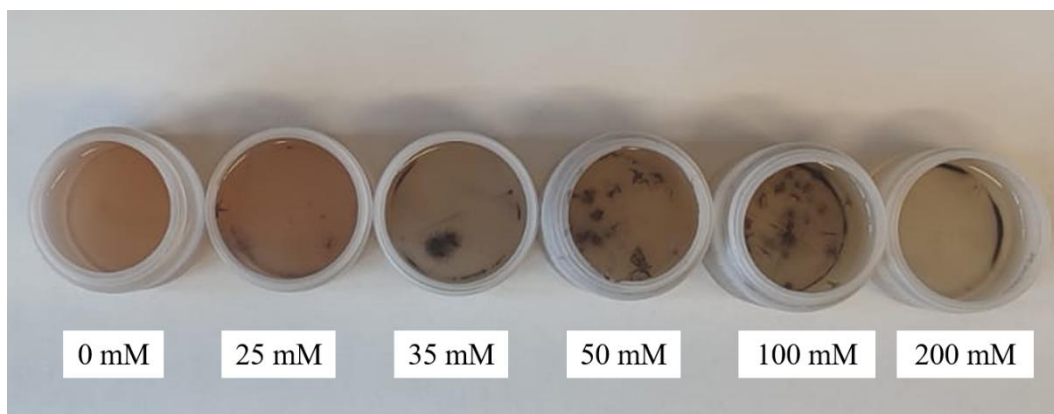


Figura 6.6. Color de las muestras para diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleadas.

### 6.3. MODELADO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE SMX

Se propone un modelo cinético de primer orden para la oxidación de SMX (Ecuación 6.13-6.14), donde los parámetros cinéticos se expresan en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleada (Ecuación 6.15-6.17):

$$-\frac{d[SMX]}{dt} = k_{SMX} ([SMX] - [SMX]_{\infty}) \quad (6.13)$$

$$[SMX] = [SMX]_{\infty} + ([SMX]_0 - [SMX]_{\infty}) \exp(-k_{SMX} t) \quad (6.14)$$

siendo,

[SMX]<sub>0</sub>: aromaticidad de soluciones acuosas de sulfametoxazol (UA)

[SMX]<sub>∞</sub>: aromaticidad de las muestras oxidadas en estado estacionario (UA)

k<sub>SMX</sub>: constante cinética de pseudo-primer orden para la concentración de SMX en el agua (1/min)

A continuación, se muestran los parámetros cinéticos estimados en función de la concentración de oxidante empleada en el tratamiento.

$$[SMX]_0 = 50.0 \text{ mg/L} \quad (6.15)$$

$$\overline{[SMX]_{\infty}} = 22.33 \text{ mg/L} \quad (6.16)$$

$$k_{SMX} = 0.0002 [H_2O_2] + 0.0711 \quad (R^2 = 0.919) \quad (6.17)$$

Los resultados obtenidos de las concentraciones de SMX para las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y los valores de la constante de SMX se recogen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Parámetros cinéticos estimados para la concentración de SMX en función de la dosis de peróxido de hidrógeno. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ C$ .

$[H_2O_2]$ (mM)	k SMX (1/min)	$[SMX]_\infty$ (mg/L)
0.0	0.07	25.0
25.0	0.07	26.0
35.0	0.08	24.0
50.0	0.08	20.0
100.0	0.09	21.0
200.0	0.10	18.0

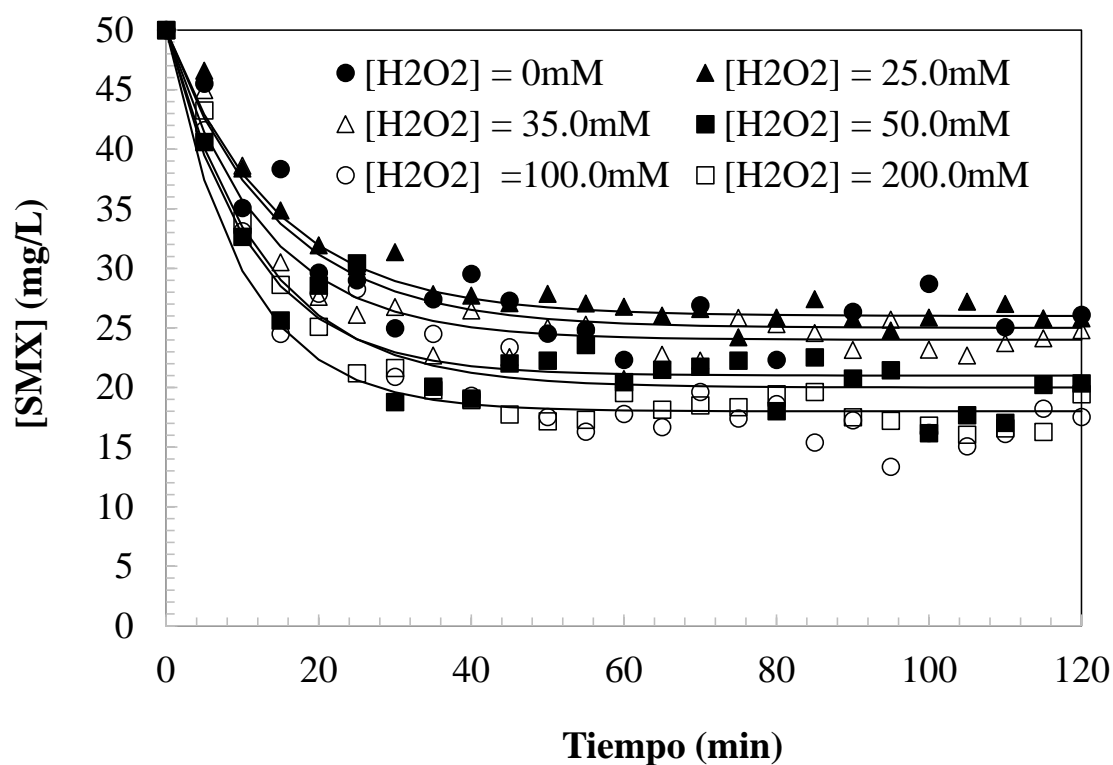


Figura 6.7. Modelado cinético de la oxidación de SMX. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ C$ .

En la Figura 6.8 se recogen los valores de las constantes cinéticas estimadas para la degradación del SMX empleando diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno.

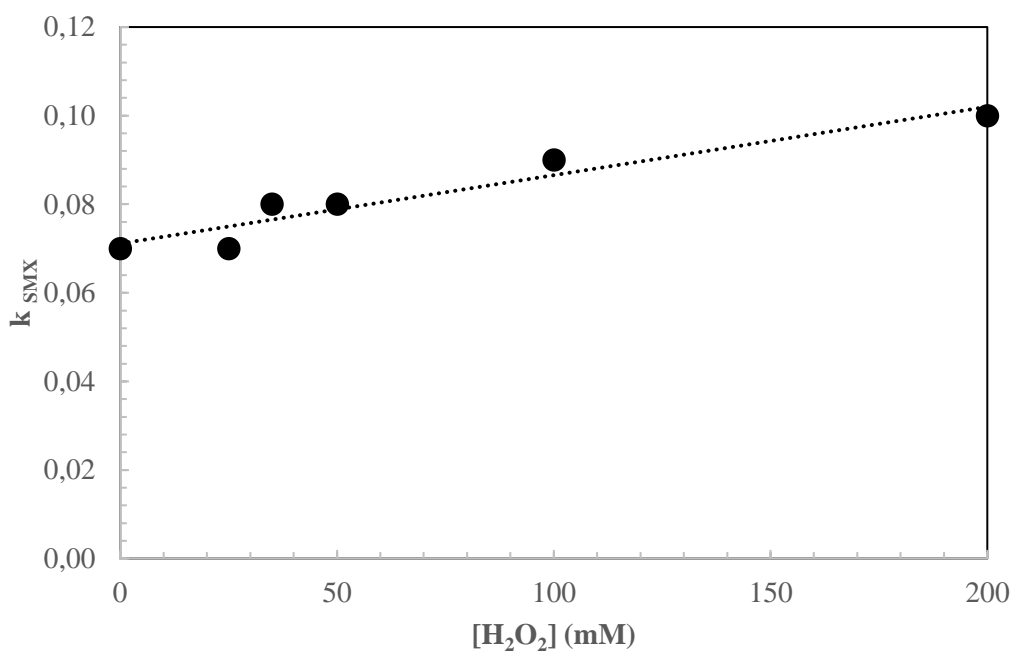


Figura 6.8. Efecto de la concentración de oxidante en la constante cinética de pseudo-primer orden para concentración de SMX. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ C$ .

#### 6.4. MODELADO CINÉTICO DE LA PÉRDIDA DE AROMATICIDAD

Se propone un modelo cinético de pseudo-primer orden para la pérdida de aromaticidad del agua (Ecuación 6.18-6.19), donde los parámetros cinéticos se expresan en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleada (Ecuación 6.20-6.22):

$$-\frac{d[A_{254}]}{dt} = k_{\text{arom}} ([A_{254}] - [A_{254}]_{\infty}) \quad (6.18)$$

$$[A_{254}] = [A_{254}]_{\infty} + ([A_{254}]_0 - [A_{254}]_{\infty}) \exp(-k_{\text{arom}} t) \quad (6.19)$$

siendo,

$[A_{254}]_0$ : aromaticidad de soluciones acuosas de sulfametoxazol (UA)

$[A_{254}]_\infty$ : aromaticidad de las muestras oxidadas en estado estacionario (UA)

$k_{\text{arom}}$ : constante cinética de pseudo-primer orden para la pérdida de aromaticidad del agua (1/min)

A continuación, se muestran los parámetros cinéticos estimados en función de la concentración de oxidante empleada en el tratamiento.

$$[A_{254}]_0 = 2.23 \text{ (UA)} \quad (6.20)$$

$$[A_{254}]_\infty = 1.4085 - 0.0014 [H_2O_2]_0 \quad (6.21)$$

$$k_{\text{arom}} = 10^{-7} [H_2O_2]^2 - 5 \cdot 10^{-5} [H_2O_2] + 0.0495 \text{ (R}^2 = 0.9657\text{)} \quad (6.22)$$

Los resultados obtenidos de las concentraciones de aromaticidad para las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y los valores de la constante de aromaticidad se recogen en la Tabla 6.2.

En la Figura 6.9 se representa las predicciones del modelado cinético de la pérdida de aromaticidad para diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) empleadas.

En la Figura 6.10 se recogen los valores de la pseudo-constante de aromaticidad para diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) empleadas.



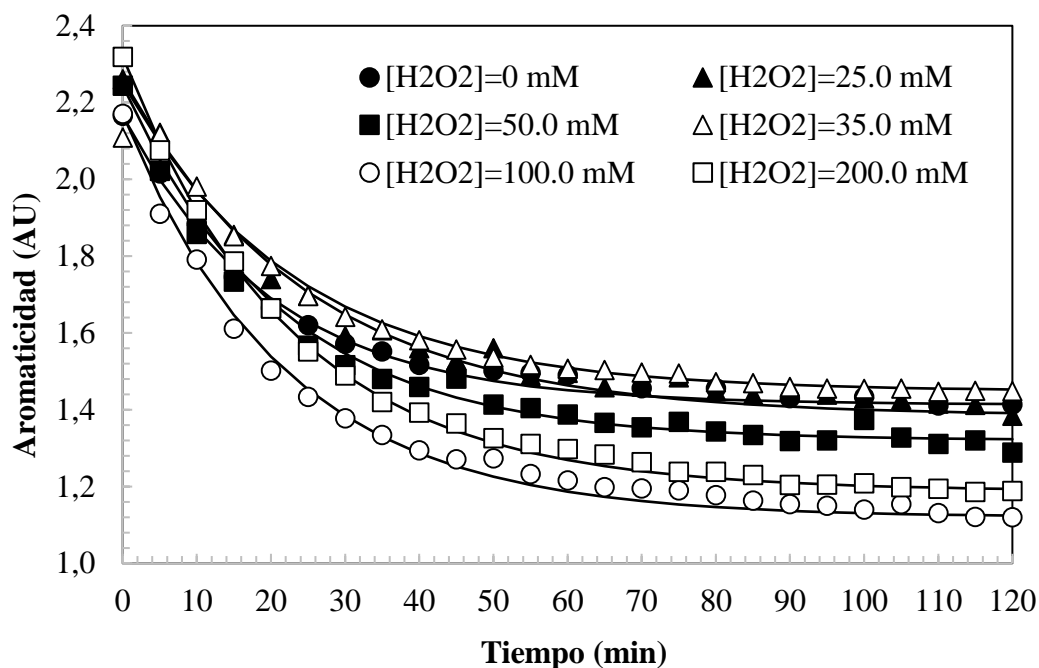


Figura 6.9. Predicciones del modelado cinético para la pérdida de aromaticidad del agua. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ\text{C}$ .

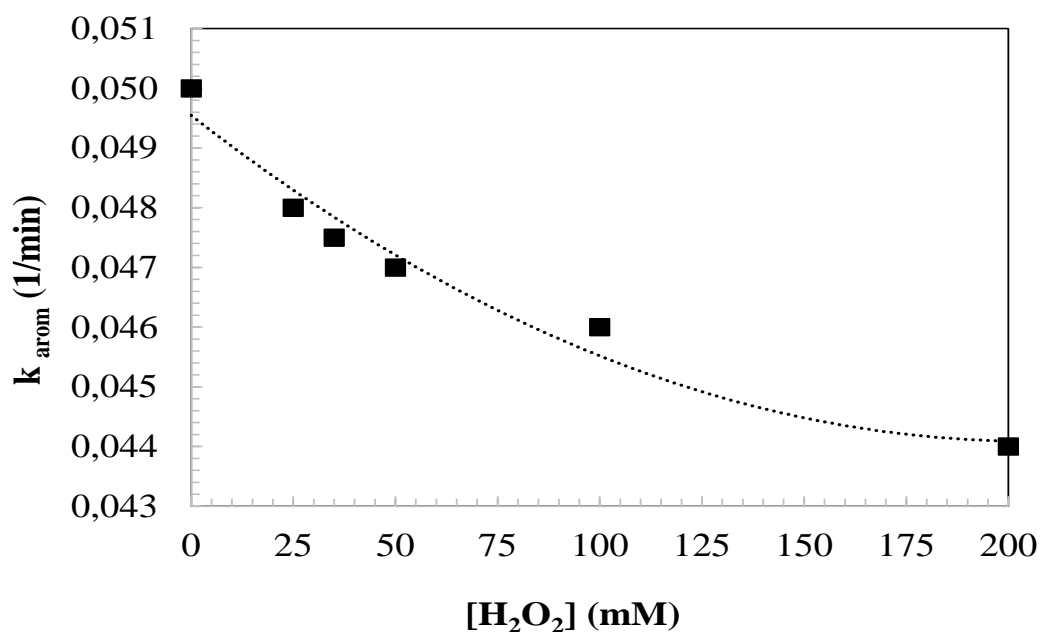


Figura 6.10. Efecto de la concentración de oxidante en la constante cinética de pseudo-primer orden para la pérdida de aromaticidad. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ\text{C}$ .

Tabla 6.2. Parámetros cinéticos estimados para la pérdida de aromaticidad en función de la dosis de peróxido de hidrógeno. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ C$ .

$[H_2O_2]$ (mM)	$k_{\text{arom}}$ (1/min)	$[Arom]_0$ (UA)	$[Arom]_\infty$ (UA)
0.0	0.050	2.165	1.413
25.0	0.048	2.260	1.410
35.0	0.047	2.250	1.448
50.0	0.047	2.244	1.320
100.0	0.046	2.170	1.120
200.0	0.044	2.319	1.188

## 6.5. MODELADO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE COLOR

Se propone un modelo de primer orden para la formación de color en muestras oxidadas (Ecuación 6.23-6.24), donde los parámetros cinéticos se expresan en función de la concentración de  $H_2O_2$  empleada (Ecuación 6.25-6.26):

$$\frac{d[\text{Color}]}{dt} = k_{\text{color}} ( [\text{Color}]_\infty - [\text{Color}] ) \quad (6.23)$$

$$[\text{Color}] = [\text{Color}]_\infty + ( [\text{Color}]_0 - [\text{Color}]_\infty ) \exp(- k_{\text{Color}} t) \quad (6.24)$$

siendo,

$[\text{Color}]_0$ : color de las soluciones acuosas de sulfametoxazol (UA)

$[\text{Color}]_{\infty}$ : color de muestras oxidadas en estado estacionario (UA)

$k_{\text{color}}$ : constante cinética de primer orden para la formación de color en el agua (1/min)

A continuación, se muestran los parámetros cinéticos estimados en función de la concentración de oxidante empleada en el tratamiento.

$$[\text{Color}]_0 = 0.08 \text{ (UA)} \quad (6.25)$$

$$k_{\text{color}} = 0.06 \text{ (1/min)} \quad (6.26)$$

El color en estado estacionario presenta un valor máximo al emplear una concentración de 35.0 mM de oxidante como se muestra en la Figura 6.5.

Los resultados obtenidos de las concentraciones de color para las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y los valores de la constante de color se recogen en la Tabla 6.3.

*Tabla 6.3. Parámetros cinéticos estimados para la formación de color en función de la dosis de peróxido de hidrógeno. Condiciones experimentales  $[\text{SMX}]_0 = 50.0 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}_0 = 4.5$ ;  $[\text{UV}] = 150 \text{ W}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .*

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$k_{\text{color}}$ (1/min)	$[\text{Color}]_0$ (UA)	$[\text{Color}]_{\infty}$ (UA)
0.0	0.06	0.040	0.182
25.0	0.06	0.081	0.240
35.0	0.06	0.100	0.320
100.0	0.06	0.082	0.295
200.0	0.06	0.095	0.270

En la Figura 6.11 se representa las predicciones del modelado cinético de la formación de color para diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) empleadas.

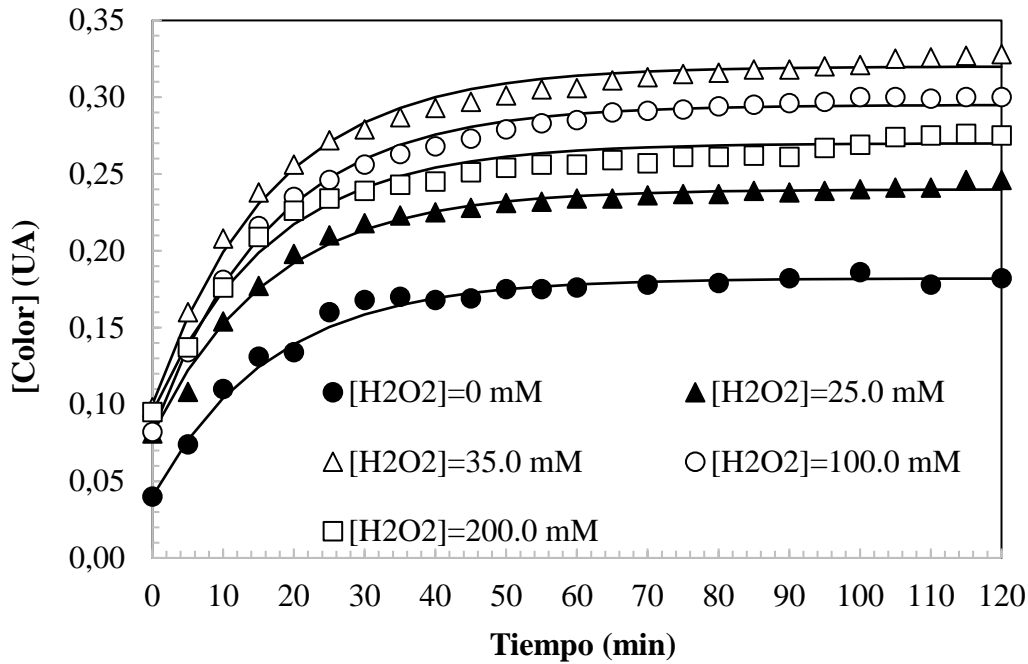


Figura 6.11. Predicciones del modelado cinético para la formación de color del agua. Condiciones experimentales  $[\text{SMX}]_0 = 50.0 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}_0 = 4.5$ ;  $[\text{UV}] = 150 \text{ W}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

## 6.6. MODELADO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE TURBIDEZ

Se propone un modelo cinético de primer orden para la formación de turbidez del agua (Ecuación 6.27-6.28), donde los parámetros cinéticos se expresan en función de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleada (Ecuación 6.29-6.31):

$$\frac{d[\text{NTU}]}{dt} = k_{\text{NTU}} ([\text{NTU}]_{\infty} - [\text{NTU}]) \quad (6.27)$$

$$[\text{NTU}] = [\text{NTU}]_{\infty} + ([\text{NTU}]_0 - [\text{NTU}]_{\infty}) \exp(-k_{\text{NTU}} t) \quad (6.28)$$

siendo,

$[NTU]_0$ : turbidez de las soluciones acuosas de SMX (NTU)

$[NTU]_\infty$ : turbidez de muestras oxidadas en estado estacionario (NTU)

$k_{NTU}$ : constante cinética de pseudo primer orden para la formación de turbidez en el agua (1/min)

A continuación, se muestran los parámetros cinéticos estimados en función de la concentración de oxidante empleada en el tratamiento.

$$[NTU]_0 = -7 \cdot 10^{-5} [H_2O_2]^2 + 0.0222 [H_2O_2] + 0.618 \quad (R^2=0.9229) \quad (6.28)$$

$$[NTU]_\infty = 53.0 \text{ (NTU)} \quad (6.29)$$

$$k_{NTU} = 0.034 \text{ (1/min)} \quad (6.30)$$

Los resultados obtenidos de las concentraciones de color para las diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y los valores de la constante de color se recogen en la Tabla 6.4.

En la Figura 6.12 se representa el modelo matemático de la formación de turbidez para diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) empleadas.

Se pueden observar dos diferentes zonas, para  $[H_2O_2]$  entre 0.0 y 25.0 mM, una baja turbidez ya que el oxidante no genera intermedios que la producen. Por otro lado, para  $[H_2O_2] > 25.0$  mM donde las reacciones de producen a una elevada turbidez, con niveles de turbidez similares para las diferentes concentraciones.

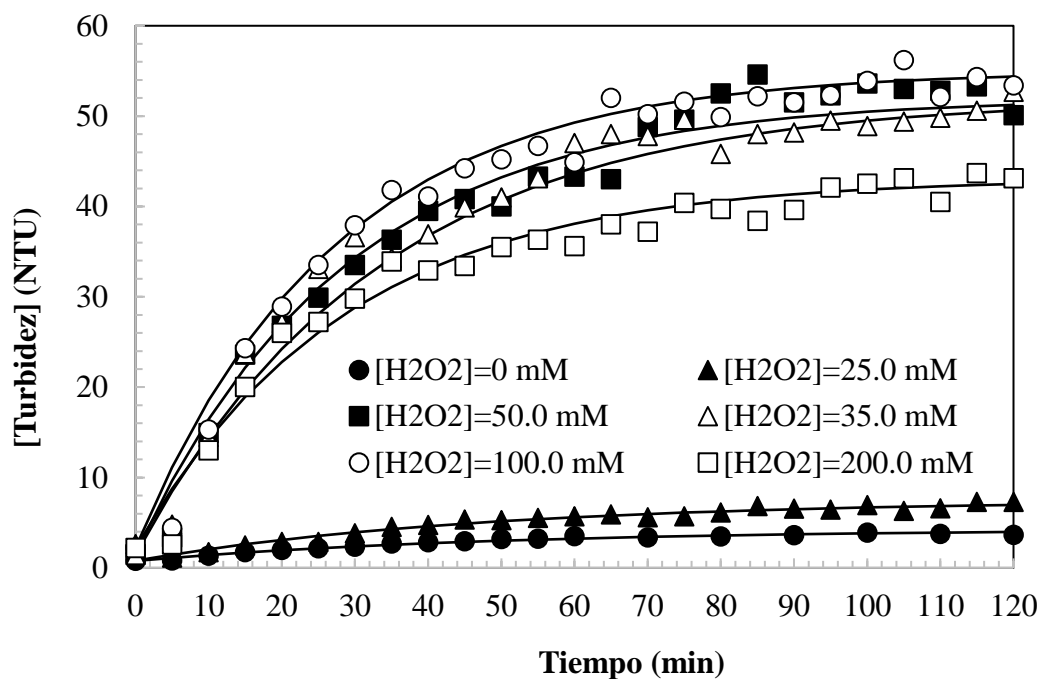


Figura 6.13. Modelado matemático de la formación de turbidez. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ\text{C}$ .

Tabla 6.4. Parámetros cinéticos estimados para la formación de turbidez en función de la dosis de peróxido de hidrógeno. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ\text{C}$ .

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$k_{\text{NTU}}$ (1/min)	$[\text{NTU}]_0$ (NTU)	$[\text{NTU}]_\infty$ (NTU)
0.0	0.020	0.780	4.3
25.0	0.021	0.800	7.5
35.0	0.030	1.420	52.0
50.0	0.035	1.530	52.0
100.0	0.037	2.220	55.0
200.0	0.035	2.200	43.1

En la Figura 6.14 se recogen los valores de la turbidez inicial ( $\text{NTU}_0$ ) para diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) empleadas.

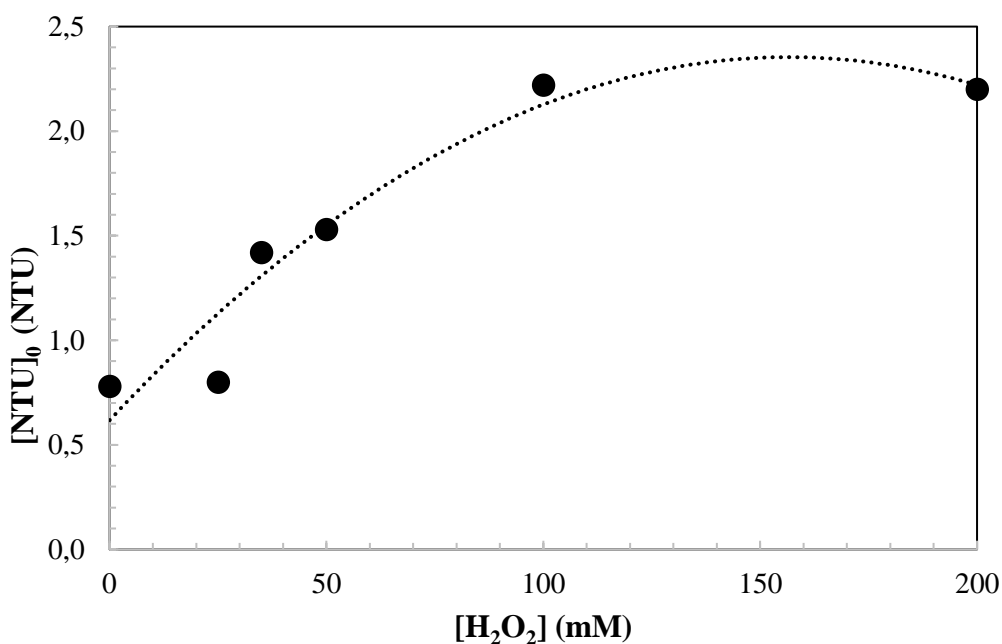


Figura 6.10. Efecto de la concentración de oxidante en la turbidez inicial. Condiciones experimentales  $[\text{SMX}]_0=50.0 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH}_0=4.5$ ;  $[\text{UV}]=150 \text{ W}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ .

## 6.7. ESTUDIO ECONÓMICO

Los efluentes acuosos que provienen de industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas contienen compuestos orgánicos como fenoles, bencenos, derivados aromáticos y clorados en distintas concentraciones y combinaciones, que son tóxicos y peligrosos tanto para su descarga al medio ambiente como para su almacenamiento. En la mayoría de casos, estos efluentes son refractarios al tratamiento biológico y por lo tanto no son biodegradables. Actualmente se buscan alternativas económicas que posibiliten la degradación efectiva de la carga orgánica y su toxicidad, sin producir efectos colaterales.

El tratamiento utilizado con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la eliminación del SMX en aguas residuales es una alternativa económica y efectiva con gran potencial de aplicación. El diseño del tratamiento es sencillo y a escala de laboratorio.

La concentración y composición inicial de la carga orgánica que puede oxidarse determinan la duración y consumos del peróxido. El balance económico se realiza en función de los costes de operación. No se tienen en cuenta factores económicos importantes en una planta industrial como son los costes de mantenimiento y limpieza, amortizaciones.

Considerando que estos costes se mantienen constantes en las diferentes condiciones de operación en las que se realiza el estudio. Dentro de los costes de operación se engloba: el coste del consumo de oxidante, peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y el coste de la lámpara ultravioleta.

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido la elección de las condiciones más favorables de utilización de oxidante. El estudio del coste de peróxido de hidrógeno se va a realizar a pH=4.5 y a temperatura de 25°C. A partir de las relaciones matemáticas obtenidas que relacionan el rendimiento de oxidación con la relación molar oxidante/SMX se obtienen los valores óptimos de operación.

En la Ecuación 6.31 se expresa la ecuación del coste total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sustituyendo la relación molar oxidante/SMX y la concentración en función del precio de los productos en el mercado.

$$C_T = 1.65 P_{H_2O_2} \frac{M_{H_2O_2}}{M_{SMX}} R [SMX]_0 10^{-3} \quad (6.31)$$

Siendo

C<sub>T</sub>: coste total del proceso (€/m<sup>3</sup>)



$P_{H_2O_2}$ : precio del oxidante (=0,36 €/kg  $H_2O_2$ , 35%)

$M_{H_2O_2}$ : peso molecular del peróxido de hidrógeno (g/mol)

$M_{SMX}$ : peso molecular del SMX (g/mol)

$R$ : relación molar oxidante/SMX (mol  $H_2O_2$ /mol SMX)

$[SMX]_0$ : concentración inicial de SMX (mg/L)

A partir de los ensayos realizados, se ha estimado el coste del tratamiento operando a escala de laboratorio. En la Figura 6.11 se muestra la variación del rendimiento de eliminación de  $[SMX]$  y el rendimiento de la pérdida de aromaticidad respecto al coste del proceso, haciendo uso de la Ecuación 6.31. En la Tabla 6.5 se muestran los costes de operación operando a escala de laboratorio. Tal y como se comprueba, las condiciones óptimas de operación corresponden a una dosis de oxidante de 100.0 mM por cada 50.0 mg/L de SMX, que conlleva un coste de 2.0 €/m<sup>3</sup> de agua tratada.

Para llevar a cabo la implantación del tratamiento, se ha estimado el coste operando a escala industrial. La viabilidad económica se ha planteado considerando el tratamiento de aguas residuales urbanas mediante  $H_2O_2$  y luz UV. Sabiendo que la concentración en aguas residuales de la familia de las sulfamidas es de entre 6-900 µg/L, se coge un valor medio de concentración de 500.0 µg/L. Considerando las condiciones de operación de la Estación Depuradora de Aguas de Residuales de Vitoria-Gasteiz ubicada en Crispijana, que trata un caudal diario de 100.000 m<sup>3</sup> de agua, y dado que esta EDAR ya tiene implantada desde 2011 la tecnología de luz ultravioleta en el tratamiento de desinfección del agua residual, se ha estimado que el coste diario que supondría complementar la luz UV con el peróxido de hidrógeno sería de unos 1900 €/día, lo que hace inviable la implantación del tratamiento. Este tratamiento podría llevarse a cabo recirculando un caudal minoritario de agua para ahorrar coste de reactivo y mejorar el aprovechamiento de los radicales hidroxilo generados en el agua.

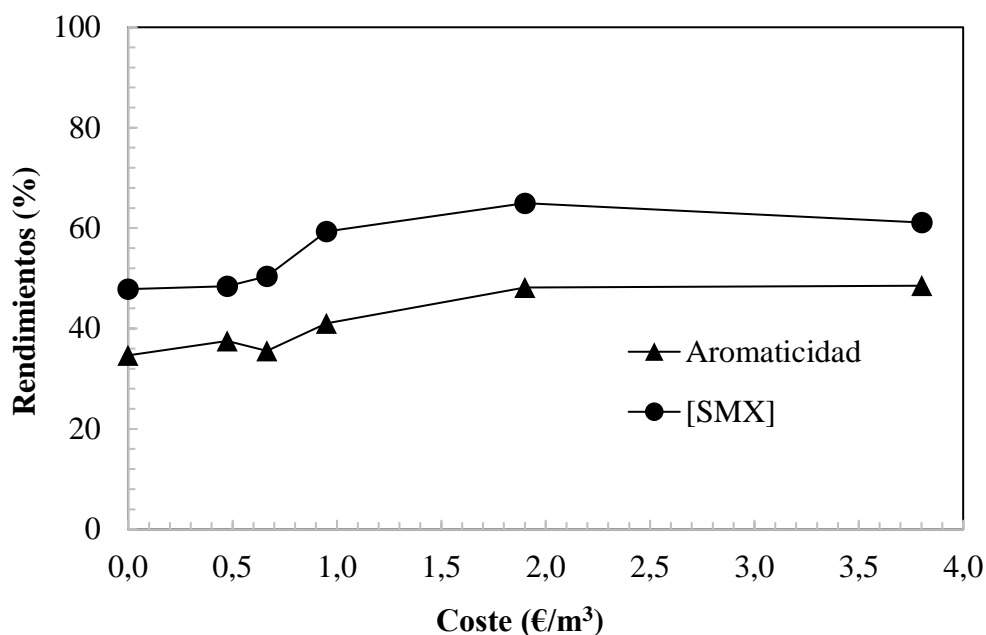


Figura 6.11. Rendimiento de la eliminación de [SMX] y de la pérdida de aromaticidad frente al coste total del tratamiento en función de la dosificación de oxidante. Condiciones experimentales  $[SMX]_0=50.0$  mg/L;  $pH_0=4.5$ ;  $[UV]=150$  W;  $T=25^\circ\text{C}$ .

En las Tablas 6.5-6.6 se presentan los costes del tratamiento operando a escala de laboratorio y a escala industrial respectivamente.

Tabla 6.5. Costes del tratamiento operando a escala de laboratorio.

$C_T$ (€/m³)	$[H_2O_2]$ (mM)	R	$\mu_{SMX}$ (%)	$\mu_{Arom}$ (%)	Color (UA)	Turbidez (NTU)
0.000	0.0	0.00	47.80	34.6	0.182	4.3
0.475	25.0	126.65	48.40	37.5	0.240	7.5
0.665	35.0	177.31	50.40	35.5	0.233	52.0
0.950	50.0	253.30	59.30	41.0	0.320	52.0
1.901	100.0	506.60	65.00	48.2	0.295	55.0
3.802	200.0	1013.21	61.12	48.5	0.270	43.1

Tabla 6.5. Costes del tratamiento operando a escala industrial. Condiciones de operación:  $[SMX]$  media en agua residual = 0.50 mg/L;  $Q = 100000 \text{ m}^3$ .

$[H_2O_2]$ (mM)	$C_T$ (€/m <sup>3</sup> )	$C_T$ (€/día)	$C_T$ (€/año)
0.0	0.0000	0.0	0
25.0	0.0048	475.2	173448
35.0	0.0067	665.3	242827
50.0	0.0095	950.4	346896
100.0	0.0190	1900.8	693792
200.0	0.0380	3801.6	1387584

## 7. CONCLUSIONES

El proceso de eliminación del SMX mediante métodos convencionales no obtiene resultados satisfactorios. En estos casos es necesario utilizar tratamientos alternativos como los llamados “Procesos de Oxidación Avanzada” (POAs). Son técnicas que permiten la total o parcial eliminación de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales, reducen la toxicidad y destruyen los microorganismos patógenos. El tratamiento mediante la oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y luz UV constituye una solución versátil para la eliminación del SMX. Se trata de un proceso efectivo capaz de degradar casi todo tipo de compuestos orgánicos, el único inconveniente que presenta es su alto costo para grandes volúmenes de agua a tratar.

Los experimentos se han realizado operando con un reactor fotocatalítico con agitación magnética. El reactor incluye una lámpara ultravioleta de media presión de 150 W (Heraeus, 85.8V, 148.8W, 1.79A, con una transmisión de entre 300 y 570 nm del 95%). Durante todo el tratamiento de oxidación se mantiene constante la temperatura de la mezcla de la reacción  $T=25^\circ\text{C}$ , utilizando un baño calorifugado (Frigiterm-Selecta) que recircula agua a través de una vaina de cuarzo en la que se encuentra insertada la lámpara UV.

Se estudian las cinéticas de oxidación de SMX en función de los valores normalizados de concentración ( $[\text{SMX}]/[\text{SMX}]_0$ ), junto con la pérdida de aromaticidad del agua ( $[\text{A}_{254}]/[\text{A}_{254}]_0$ ). Observando que la concentración de SMX disminuye de forma exponencial con el tiempo hasta alcanzar un valor estable, comprobando que, a medida que se oxida el SMX, disminuye la aromaticidad del agua, debido a que el SMX se degrada a especies menos aromáticas.

Por otro lado, durante la oxidación de soluciones acuosas de SMX se genera un fuerte color marrón en el agua que va acompañado de una elevada formación de turbidez (hasta 62 NTU). Se observa que tanto el color como la turbidez aumentan rápidamente durante los primeros 30 min de reacción, y a continuación, muestran una formación más lenta y de menor intensidad, hasta alcanzar un valor estable. Esta evolución indicaría que los

intermedios coloreados que aportan turbidez al agua, se generan durante los primeros minutos de la oxidación del SMX, como consecuencia del fuerte ataque radicalario de los radicales hidroxilo.

A su vez, durante los primeros 30 min de reacción disminuye la concentración inicial de oxígeno disuelto desde  $[DO]_0=4.3$  mg/L hasta  $[DO]=3.2$  mg/L. Durante esta primera etapa, se genera una elevada carga de radicales oxidantes en el sistema que degradan la carga contaminante que contiene el agua. Estas condiciones oxidantes del sistema causan un consumo del oxígeno disuelto en el agua a través de las reacciones de oxidación con la materia orgánica. A continuación, tiene lugar una etapa donde la concentración de oxígeno disuelto aumenta, debido a que se está operando con exceso de peróxido de hidrógeno. Entonces, el exceso de oxidante reacciona con los propios radicales hidroxilo dando lugar a reacciones de auto-descomposición del peróxido de hidrógeno, que producen oxígeno molecular.

Cuando la concentración empleada de peróxido de hidrógeno  $[H_2O_2]$  de 100.0 mM, se obtienen los mayores rendimientos tanto para la degradación de SMX (65%) como para la pérdida de la aromaticidad (48%). A partir de una concentración de  $[H_2O_2]$  superior a 100.0 mM el rendimiento no mejora sustancialmente, esto es debido a que los radicales hidróxilo reaccionan con el exceso de oxidante dando lugar a reacciones de auto-descomposición del peróxido de hidrógeno a agua, lo que ocasiona una pérdida de reactivo que no se aprovecha en el tratamiento de oxidación de SMX.

Analizando el pH del sistema disminuye a lo largo de la reacción, debido a que los procesos de oxidación avanzada se basan en la oxidación de especies contaminantes por reacción con los radicales hidroxilo. Estos radicales son especies que aportan acidez al agua, por ello, a medida que se generan en el sistema el pH es cada vez más ácido. Además, el color aumenta desde una concentración de 0 mM a 35.0 mM, donde al agua oxidada muestra un aspecto amarillo claro, hasta alcanzar un valor máximo a  $[H_2O_2] = 35.0$  mM, caracterizada por un color marrón oscuro. A valores de concentración superiores a 35.0 mM, el color va disminuyendo a medida que la concentración es más alta. Analizando la turbidez, se observa que aumenta hasta alcanzar su pico con una

concentración de peróxido de hidrógeno 35.0 mM. Con concentraciones mayores la turbidez comienza a disminuir.

Respecto a los modelados cinéticos se observa que se ajustan a cinéticas de primer orden, donde se han estimado las constantes cinéticas en función de la concentración de peróxido de hidrógeno. Se ha obtenido una constante cinética de pseudo-primer orden para la concentración de SMX en el agua de  $k_{\text{SMX}} = 0.0002 [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.0711 \text{ (1/min)}$ , una constante cinética de pseudo-primer orden para la pérdida de aromaticidad del agua de  $k_{\text{arom}} = 10^{-7} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 - 5 \cdot 10^{-5} [\text{H}_2\text{O}_2] + 0.0495 \text{ (1/min)}$ , una constante cinética de primer orden para la formación de color en el agua  $k_{\text{color}} = 0.06 \text{ (1/min)}$  y una constante cinética de pseudo primer orden para la formación de turbidez en el agua  $k_{\text{NTU}} = 0.034 \text{ (1/min)}$ .

Finalmente, se ha realizado una estimación del coste económico que supondría llevar el tratamiento a escala industrial. Para ello se ha tomado una concentración media de 50.0 mg/L de SMX en las aguas residuales y se han considerado las condiciones de operación de la Estación Depuradora de Aguas de Residuales de Vitoria-Gasteiz ubicada en Crispijana, que trata un caudal diario de 100.000 m<sup>3</sup> de agua, obteniendo un coste total de unos 1900 €/día, lo que hace inviable la implantación del tratamiento. Se propone llevar a cabo un recirculado de caudal minoritario de agua para ahorrar coste del reactivo y mejorar el aprovechamiento de los radicales hidroxilo generados en el agua.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

Acero, J. (2010) Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, 163-264-272.

Barceló, D.; López, M. J. (2007) Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona.

Becerril, J. (2009) Contaminantes Emergentes en el Agua. *Revista Digital Universitaria*, 8-1-7.

Bolong, N.; et al. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239-229-246.

Canonica, S. (2007) Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states. *Chimia*, 61-641-644.

Canonica, S.; Meunier, L.; Von Gunten, U. (2008) Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Water Res*, 42-121-128

Daughton, C. (2004) Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24-711-32.

Daughton, C.; Ternes, T.A. (1999) Pharmaceuticals and personal Care products in the Environment: Agents of Subtle Change. *Health perspect*, 6-907-938.

De la Cruz, N.; Giménez, J.; Esplugas, S.; Grandjean, D.; De Alencastro, L.F.; Pulgarín, C. (2012) Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Res*, 46-1947-1957.

Domènech, X.; Jardim, W.F.; Litter, M.I. (2013) Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.

Epa, H. (1998) Advanced Photochemical Oxidation Processes. United States Environmental Protection Agency.

Frenadillo, D.G. (2005) Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones.

Garcia, J. (2007) Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal. Universidad Autónoma de Barcelona, España.

Geerdink, R.B.; Niessen, W.M.A.; Brinkman, U.A.T. (2002) Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography. Journal of Chromatography A., 27-65-93.

Gil, M.J.; et al. (2012) Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments, 2-52-73.

Gogate, P.; Pandit, A. (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research, 8-501–551.

Gonçalves, A. G.; Órfão, J.M.; Pereira, M. F. (2012) Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways. Journal of Hazardous Materials, 239-167-174.

Jobling, S.; et al. (1995) A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. Environ Health Perspect, 103-582-587.



Johnson, A.; Sumpter, J. (2001) Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludgetreatment works. *Enviroment Science Technology*, 35-4697-4703.

Kaštelan-Macan, M.; et al. (2007) Water resources and waste water management in Bosnia and Herzegovina, Croatia and the State Union of Serbia and Montenegro. *Water Policy*, 9-319-43.

Kolpin, D. W.; et al. (2006) Contribuciones urbanas de glifosato y AMPA a sustancias degradadas corrientes en los Estados Unidos. *Sci Total de Medio Ambiente*, 354-191-197.

Kolpin, D.; Schnoebelen, D.; Thurman, E. M. (2004) Degradados dar una idea de las tendencias espaciales y temporales de los herbicidas en el agua subterránea. *Agua Subterránea*, 42-601-608.

Kurup, L. (2012) Evaluation of the adsorption capacity of alkali-treated waste materials for the adsorption of sulphamethoxazole. *Water Science & Technology*, 65-1531-1539.

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. (1993) Photochemical processes for wáter treatment, 93-671-698.

Lester, Y.; Avisar, D.; Mamane, H. (2010) Photodegradation of the antibiotic sulphamethoxazole in water with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Environmental Technology*, 31-175-183.

Litter, M.I.; Quici, N. (2010) Photochemical advanced oxidation processes for wáter and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering*, 4-217-241.

López, C. L. (1993) Exposición a plaguicidas organofosforados. *Perspectivas en Salud Pública* 18. Instituto Nacional de Salud Pública.

Naragintia, S.; Li, Y.; Puma, G. L. (2018) Photocatalytic mineralization and degradation kinetics of sulphamethoxazole and reactive red 194 over silver-zirconium co-doped

titanium dioxide: Reaction mechanisms and phytotoxicity assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 159-301-309.

Nghiem, L. D.; Espendiller, C.; Braun, G. (2008) Influence of organic and colloidal fouling on the removal of sulphamethoxazole by nanofiltration membranes. *Water Sci Technol*, 58-163-169.

Oller, S.; Malato, J.A. (2011) Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination. A review, *Sci. Total Environ*, 409-4141-4166.

Parsons, S.; et al. (2008) Pesticide degradates of concern to the drinking water community. AWWA Research Foundation, Denver.

Petrović, M.; González, S.; Barceló, D. (2003) Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 10-685-696.

Poynton, H. C.; Vulpe, C. D. (2009) Ecotoxicogenomics: Emerging Technologies for Emerging Contaminants. *Journal of the American Water Resources Association*, 45-83-96.

Rodríguez-Prieto, L.; et al. (2012) Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low  $\text{TiO}_2$  concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 211-131-137.

Sadiq, R.; Rodríguez, M. J. (2004) Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Science of the Total Environment*, 321-21-46.

Sinclair, C. J.; et al. (2010) A desk study on pesticide metabolites, degradation and reaction products to inform the Inspectorate's position on monitoring requirements. Final Report for Drinking Water Inspectorate. Food and Environment Research Agency.

Ternes, T. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water research, 11-3245-3260.

Valcárcel, Y.; et al. (2012) Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus river basin: heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. Environ Int, 41-35-43.

Van, A.; et al. (2011) Illicit drug consumption estimations derived from wastewater analysis: A critical review. Science of the Total Environment, 409-3564-3577.

Watkinson, A. J.; Murby, E.J.; Costanzo, S. D. (2007) Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. Water Res, 41-4164-4176.

Wu, J.; et al. (2012) A review of polybrominateddiphenyl ethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: Levels, trends, and bioaccumulation characteristics. Journal of Environmental Sciences, 24-183-194.