

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIONES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**MEJORAS EN EL TRATAMIENTO DE LIXIVIADOS DE
VERTEDERO DE RSU MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA**

**TESIS DOCTORAL PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA POR:**

OSCAR PRIMO MARTÍNEZ

Directoras de tesis:

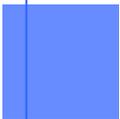
Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. María José Rivero Martínez

Septiembre 2008



Anexos



ANEXO I.

Actinometría

AI.1. FUNDAMENTOS

Las actinometrías son experimentos basados en el seguimiento de la reacción de fotodegradación de un compuesto capaz de absorber radiación UV con el tiempo de exposición y cuyo rendimiento cuántico es bien conocido. Existen diferentes tipos como las basadas en la fotodegradación de disoluciones de ácido oxálico en presencia de sales de uranilo o las que emplean ferro-oxalato, persulfato o una sal de iodo [Bolton, 2001; Rodríguez M., 2003].

Antes de comenzar los experimentos con utilización de radiación ultravioleta, se realizó un estudio actinométrico para determinar el flujo de fotones que incide en el interior del reactor, variable que va a influir sobre la eficacia del proceso de oxidación. El flujo de radiación dependerá de la fuente empleada y de la geometría del reactor, y será un parámetro a tener en cuenta, por ejemplo, a la hora de comparar resultados obtenidos en diferentes sistemas.

AI.2. CÁLCULOS

Ya que trabajamos con procesos de oxidación avanzada basados en el empleo de peróxido de hidrógeno, se decidió emplear la reacción de fotólisis de este compuesto como referencia para nuestro estudio actinométrico [Nicole et al., 1990].

Si realizamos un balance de masa en el foto-reactor discontinuo al peróxido de hidrógeno obtenemos la ecuación AI.1:

$$V (dC/dt) = r_{\text{fotólisis}} \quad (\text{ec AI.1})$$

donde V es el volumen del reactor y C es la concentración de H_2O_2 al tiempo t . La velocidad de la reacción fotolítica ($r_{\text{fotólisis}}$) viene expresada por la ecuación AI.2:

$$r_{\text{fotólisis}} = - \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} I_{\lambda} t \quad (\text{ec AI.2})$$

donde Φ_{λ} es el rendimiento cuántico del peróxido a una longitud de onda dada y I_{λ} es la radiación absorbida a esa misma longitud de onda.

Estableciendo la condición límite de $C = C_0$ para $t = 0$ e incorporando la ecuación AI.2 en la ecuación AI.1, esta se puede integrar dando lugar a la ecuación AI.3:

$$V (C-C_0) = - \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} I_{\lambda} t \quad (\text{ec AI.3})$$

Luego si transformamos la ecuación anterior a moles ($N = V \times C$), obtenemos la ecuación AI.4:

$$N_0 - N = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda} I_{\lambda} t \quad (\text{ec AI.4})$$

Para simplificar los cálculos, supondremos que el rendimiento cuántico del H_2O_2 es constante en las diferentes longitudes de onda de emisión de la lámpara UV policromática (máxima absorbancia a 254 nm). Por lo tanto, tras introducir dicha simplificación, a partir de la pendiente de la gráfica $N_0 - N$ frente al tiempo de exposición a la radiación t se puede calcular la pendiente ΦI_{total} . Como el rendimiento cuántico del peróxido de hidrógeno es bien conocido ($\Phi_{\lambda=254\text{nm}} = 0,5 \text{ mol/einstein}$) [Glaze *et al.*, 1995; Crittenden *et al.*, 1998], fácilmente se obtiene el flujo de radiación UV en el reactor I_{total} .

AI.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Para llevar a cabo las actinometrías, se llenó el reactor con 750 mL de una disolución de peróxido de hidrógeno 0,5 M. Se dejó calentar la lámpara durante 2 – 3 minutos hasta alcanzar su máxima intensidad de radiación UV y en ese momento se puso en marcha el cronómetro ($t = 0$). La concentración de H_2O_2 en el reactor era medida cada 10 minutos mediante valoración iodométrica. El tiempo total de la actinometría era de 120 minutos.

El primer experimento actinométrico sirvió para determinar el máximo flujo de radiación UV en el reactor, ya que se empleó una lámpara nueva (tiempo de funcionamiento = 0). La Figura AI.1 muestra los resultados de esta actinometría inicial, en la cual se obtuvo un flujo de radiación $I_{\text{total}} = 9,3 \times 10^{-5}$ einstein/s. Este valor equivale a 44 w de energía lumínica, próximo a los 47 w que indica el fabricante de la lámpara.

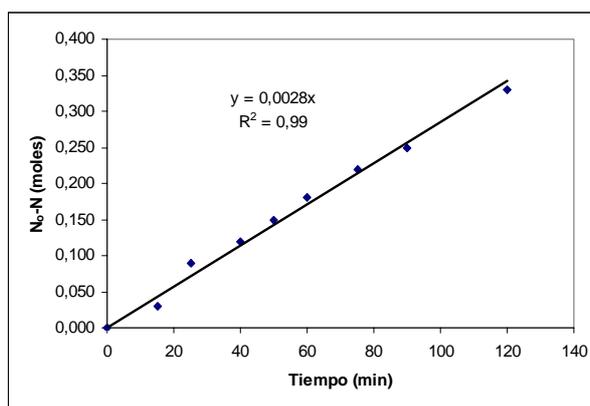


Figura AI.1. Cálculo del flujo de radiación en el reactor.

La actinometría se repitió periódicamente a lo largo del tiempo que dura la experimentación. Los resultados muestran la disminución del flujo UV debido al desgaste de la lámpara con las horas de funcionamiento (Figura AI.2). Para evitar la influencia en el proceso de esta variable de operación, se recomienda reemplazar la lámpara UV cuando la radiación emitida caiga por debajo del 20 % respecto al flujo emitido inicialmente. Para el caso de estudio, este hecho se produjo aproximadamente tras 150 horas de trabajo de la lámpara UV. Igualmente, se recomienda mantener limpias todas las piezas de vidrio del foto-reactor utilizando etanol.

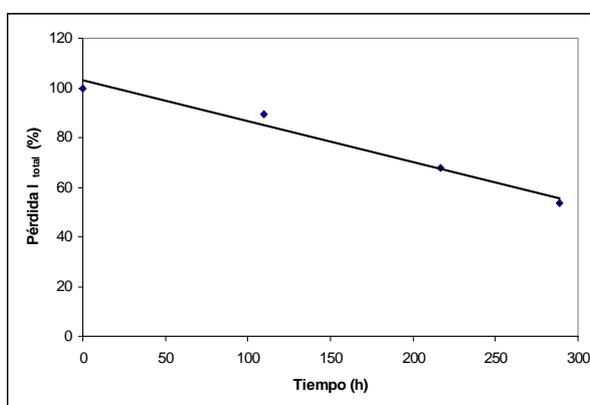


Figura AI.2. Disminución del flujo de radiación con el tiempo de funcionamiento.

AI.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bolton J.R. (2001). **Ultraviolet applications handbook**, 2nd ed., Bolton Photoscience Inc., Edmonton, Canada.
- Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W., Green S.A. (1998). **A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor**. *Water Research* 33, 2315 – 2328.
- Glaze W.H., Lay Y., Kang J.W. (1995). **Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation**. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34, 2314 – 2323.
- Nicole I., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C. (1990). **Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry**. *Water Research* 24, 157 – 168.
- Rodríguez M. (2003). **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement**. Tesis doctoral, Universidad de Barcelona (España).

ANEXO II.

Programa de gPROMs para describir la mineralización de fenol mediante el proceso UV/H₂O₂

VARIABLES TYPES

Variable Type Entity name = "cinetica"

<DefaultValue>1.0

<MinValue>-1.0E10

<MaxValue>1.0E30

<Units>M-1s-1

Variable Type Entity name = "concentracion"

<DefaultValue>1.0

<MinValue>-100.0

<MaxValue>100000.0

<Units>M

Variable Type Entity name = "numero"

<DefaultValue>1.0

<MinValue>-1.0E10

<MaxValue>1.0E10

<Units>

MODEL

<Model Entity name = "OxiFenolUV">

kcot as cinetica

kh2o2 as cinetica

k as cinetica

koh as cinetica

kuv as cinetica

#a,b,c as numero

#aa,bb,cc as numero

COT as concentracion
Ch2o2 as concentracion
Ch2o2o as concentracion

EQUATION

\$COT=-kcot*COT;
#\$COT=-kcot;
kcot=koh*Ch2o2o+kuv;

\$Ch2o2=-kh2o2;
kh2o2=k*Ch2o2o;
#kh2o2=(aa*((Ch2o2o)^(2))+bb*Ch2o2o+cc)/60;

PROCESS

<Process Entity name = "ultravioleta">

reactorUV as OxiFenolUV

ASSIGN

Within reactorUV do
Ch2o2o:=1.0;
koh:=0.000065;
kuv:=0.0000038;
k:=0.00003377;
end

INITIAL

Within reactorUV do
COT=0.06;
Ch2o2=1.0;
end

SOLUTIONPARAMETERS

reportinginterval:=600; # Calcular un nuevo punto en la simulación cada 10 minutos

SCHEDULE

OperationSchedule

continue for 18000; # Tiempo final de la simulación = 300 minutos

ESTIMATION

<Estimation Entity name = "ultravioleta">

ESTIMATE
reactorUV.koh
5e-6 -1 1

ESTIMATE
reactorUV.kuv
5e-7 -1 1

RUNS
RunName

EXP1 1
EXP1b 1
EXP1c 1
EXP2 1
EXP2b 1
EXP2c 1
#EXP3 1
EXP4 1
EXP4b 1

EXPERIMENTS

<Experiment Performed Entity name = "EXP1">

INITIAL-CONDITION
reactorUV.COT 0.0638
reactorUV.Ch2o2 1.0

MEASURE
reactorUV.COT
CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)
0.0 0.0546
300.0 0.0546
600.0 0.0561
1200.0 0.0549
1800.0 0.0536
2700.0 0.0506
3600.0 0.0471
5400.0 0.0422
7200.0 0.0336
10800.0 0.026
14400.0 0.0195

MEASURE

reactorUV.Ch2o2

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 1.0

300.0 0.935

600.0 0.933

1200.0 0.92

1800.0 0.92

2700.0 0.88

3600.0 0.86

5400.0 0.8

7200.0 0.74

10800.0 0.62

14400.0 0.52

INTERVALS

1

14400.0

PIECEWISE-CONSTANT

reactorUV.Ch2o2o

1.0

<Experiment Performed Entity name = "EXP1b">

INITIAL-CONDITION

reactorUV.COT 0.0638

reactorUV.Ch2o2 1.0

MEASURE

reactorUV.COT

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.0587

300.0 0.0591

600.0 0.0579

1200.0 0.057

1800.0 0.0558

2700.0 0.0545

3600.0 0.0533

5400.0 0.0458

7200.0 0.0399

10800.0 0.0337

14400.0 0.0254

MEASURE

reactorUV.Ch2o2

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 1.0

300.0 0.96

600.0 0.96

1800.0 0.92
2700.0 0.92
3600.0 0.9
5400.0 0.8
7200.0 0.66
10800.0 0.6
14400.0 0.47

INTERVALS

1
14400.0

PIECEWISE-CONSTANT

reactorUV.Ch2o2o
1.0

<ExperimentPerformedEntity name = "EXP1c">

INITIAL-CONDITION

reactorUV.COT 0.0626
reactorUV.Ch2o2 0.983

MEASURE

reactorUV.COT
CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)
0.0 0.0626
600.0 0.0602
1800.0 0.0549
3600.0 0.0523
5400.0 0.0408
7200.0 0.036
10800.0 0.032
14400.0 0.0272
21600.0 0.0153
25200.0 0.0070
28800.0 0.0049

MEASURE

reactorUV.Ch2o2
CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)
0.0 0.983
600.0 0.967
1800.0 0.95
3600.0 0.783
7200.0 0.75
10800.0 0.638
14400.0 0.525
21600.0 0.275
28800.0 0.1

INTERVALS

1
36000.0

PIECEWISE-CONSTANT

reactorUV.Ch2o2o
0.983
<Experiment Performed Entity name = "EXP2">

INITIAL-CONDITION

reactorUV.COT 0.0638
reactorUV.Ch2o2 0.5

MEASURE

reactorUV.COT
CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)
0.0 0.0587
300.0 0.0591
600.0 0.0586
1200.0 0.0614
1800.0 0.0601
2700.0 0.0593
3600.0 0.0567
5400.0 0.055
7200.0 0.0537
10800.0 0.0418
14400.0 0.0318

MEASURE

reactorUV.Ch2o2
CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)
0.0 0.5
600.0 0.48
1800.0 0.47
3600.0 0.45
5400.0 0.43
7200.0 0.4
10800.0 0.33
14400.0 0.25

INTERVALS

1
14400.0

PIECEWISE-CONSTANT

reactorUV.Ch2o2o
0.5

<Experiment Performed Entity name = "EXP2b">

INITIAL-CONDITION

reactorUV.COT 0.0629

reactorUV.Ch2o2 0.49

MEASURE

reactorUV.COT

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.0629

300.0 0.0567

600.0 0.059

1200.0 0.0609

1800.0 0.0583

2700.0 0.0564

3600.0 0.0538

5400.0 0.0495

7200.0 0.0447

10800.0 0.033

14400.0 0.0242

MEASURE

reactorUV.Ch2o2

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.49

600.0 0.46

1800.0 0.45

3600.0 0.43

5400.0 0.41

7200.0 0.36

10800.0 0.27

14400.0 0.18

INTERVALS

1

14400.0

PIECEWISE-CONSTANT

reactorUV.Ch2o2o

0.49

<Experiment Performed Entity name = "EXP2c">

INITIAL-CONDITION

reactorUV.COT 0.0614

reactorUV.Ch2o2 0.48

MEASURE

reactorUV.COT

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.0614
600.0 0.0619
1800.0 0.0533
3600.0 0.0514
5400.0 0.0472
7200.0 0.0445
10800.0 0.0343
14400.0 0.0238
21600.0 0.0177

MEASURE

reactorUV.Ch2o2

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.48
600.0 0.46
1800.0 0.43
3600.0 0.41
7200.0 0.37
14400.0 0.247
21600.0 0.107

INTERVALS

1
25200.0

PIECEWISE-CONSTANT

reactorUV.Ch2o2o
0.48

<Experiment Performed Entity name = "EXP3">

INITIAL-CONDITION

reactorUV.COT 0.0638
reactorUV.Ch2o2 1.43

MEASURE

reactorUV.COT

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.0655
300.0 0.0638
600.0 0.0632
1200.0 0.0627
1800.0 0.0624
2700.0 0.0609
3600.0 0.0597
5400.0 0.0566
7200.0 0.0518
10800.0 0.0456
14400.0 0.0397

MEASURE

reactorUV.Ch2o2

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 1.43

600.0 1.38

1800.0 1.3

3600.0 1.26

5400.0 1.18

7200.0 1.12

10800.0 0.98

14400.0 0.86

INTERVALS

1

14400.0

PIECEWISE-CONSTANT

reactorUV.Ch2o2o

1.43

<Experiment Performed Entity name = "EXP4">

INITIAL-CONDITION

reactorUV.COT 0.0638

reactorUV.Ch2o2 0.75

MEASURE

reactorUV.COT

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.0571

300.0 0.057

600.0 0.0553

1200.0 0.0532

1800.0 0.0524

2700.0 0.0519

3600.0 0.0493

5400.0 0.0439

7200.0 0.0409

10800.0 0.0349

14400.0 0.0199

MEASURE

reactorUV.Ch2o2

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.75

600.0 0.713

1800.0 0.688

3600.0 0.663

5400.0 0.588

7200.0 0.538

10800.0 0.425

14400.0 0.3

INTERVALS

1

14400.0

PIECEWISE-CONSTANT

reactorUV.Ch2o2o

0.75

<Experiment Performed Entity name = "EXP4b">

INITIAL-CONDITION

reactorUV.Ch2o2 0.725

reactorUV.COT 0.0638

MEASURE

reactorUV.COT

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.0594

600.0 0.0592

1800.0 0.0581

3600.0 0.0573

5400.0 0.0567

7200.0 0.0525

10800.0 0.0431

14400.0 0.0296

21600.0 0.0145

25200.0 0.0096

28800.0 0.0072

MEASURE

reactorUV.Ch2o2

CONSTANT_RELATIVE_VARIANCE MEASURED_VALUES (0.0050)

0.0 0.725

600.0 0.713

1800.0 0.675

3600.0 0.663

7200.0 0.513

10800.0 0.4

14400.0 0.327

21600.0 0.15

28800.0 0.04

INTERVALS

1

39600.0

PIECEWISE-CONSTANT

reactorUV.Ch2o2o

0.725

ANEXO III.

Informe de la estancia

En este anexo se recoge el informe correspondiente al trabajo realizado durante la estancia en el *Istituto di Ricerca Sulle Acque* (Bari, Italia) bajo la supervisión del Prof. Giuseppe Mascolo, sobre el estudio preliminar de nuevas aplicaciones de los POAs al tratamiento de aguas residuales industriales.

AIII.1. DEPURACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS DE UN ÁREA INDUSTRIAL CONTAMINADA: SISTEMA UV/H₂O₂

Introducción

La presencia de compuestos orgánicos en las aguas subterráneas cercanas a un área industrial implica un grave problema medioambiental que impide la utilización de estos acuíferos como fuente de agua potable o con otros fines. La remediación de este problema supone el control del agua de estos pozos y su tratamiento de modo eficaz antes de su descarga al medio receptor, evitando de este modo los impactos negativos.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se presentan como un método adecuado para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos difícilmente biodegradables o tóxicos. Estos procesos implican la generación de radicales hidroxilo (OH·), especie altamente oxidante, siendo muchos y diversos los compuestos orgánicos susceptibles de ser eliminados o degradados mediante la acción de dichos radicales.

Entre los diversos procesos de oxidación avanzada, el sistema UV/H₂O₂ que combina la acción de la radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno es uno de los más empleados y son numerosos los ejemplos que pueden encontrarse en la bibliografía, como se recoge en el primer capítulo de esta memoria.

El objetivo del trabajo es la obtención de las mejores condiciones de operación para el tratamiento UV/H₂O₂ de las aguas subterráneas contaminadas.

Metodología

Las aguas subterráneas contaminadas contenían compuestos orgánicos halogenados y aromáticos entre los cuales cabe destacar la presencia de altas concentraciones de 1,2-dicloroetano (Tabla AIII.1).

Tabla AIII.1. Composición inicial media de las aguas subterráneas contaminadas.

Compuesto	Concentración (µg/L)
1,2-Dicloroetano	16430
Benceno	3
Clorobenceno	23
1,1,2-Tricloroetano	90,5
Cloruro de vinilo	98

El objetivo del tratamiento mediante el proceso UV/H₂O₂ era reducir la alta concentración de 1,2-dicloroetano, en ciertos pozos, hasta niveles admisibles para un posterior tratamiento mediante adsorción con carbón activo, similar al de resto de pozos.

Se llevaron a cabo experimentos de dos tipos:

- i) Experimentos en discontinuo: Se utilizó un reactor de 1 L de capacidad equipado con una lámpara LPUV de 17 w (*Helios Italquartz*) trabajando con diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno. El sistema experimental empleado se muestra en la Figura AIII.1.

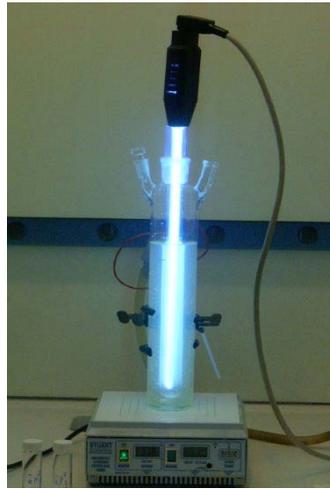


Figura AIII.1. Sistema experimental para el tratamiento UV/H₂O₂ en discontinuo.

- ii) Experimentos en continuo: Se utilizó un reactor tubular (*Wedeco*) con una lámpara UV de 40 w situado en la zona central y el agua a tratar circulando a través de la carcasa, sin recirculación. Se estudió la influencia en el proceso de oxidación de diferentes caudales de peróxido de hidrógeno y tiempos de residencia en el reactor. La Figura AIII.2 muestra el sistema experimental empleado en este tipo de experimentos.



Figura AIII.2. Sistema experimental para el tratamiento UV/H₂O₂ en continuo.

La concentración de los diferentes compuestos orgánicos se analizó por cromatografía de gases con microextracción en fase sólida y detector de espectrofotometría de masas (SPME/GC/MS) mediante un equipo *Varian Saturn 2200*.

Resultados

Como se muestra en la Figura AIII.3, los experimentos en discontinuo alcanzaron una reducción de 1,2-dicloroetano en torno al 90 % tras 60 minutos de tratamiento. El porcentaje de eliminación para el resto de compuestos detectados fue superior al 99 % para ese mismo tiempo.

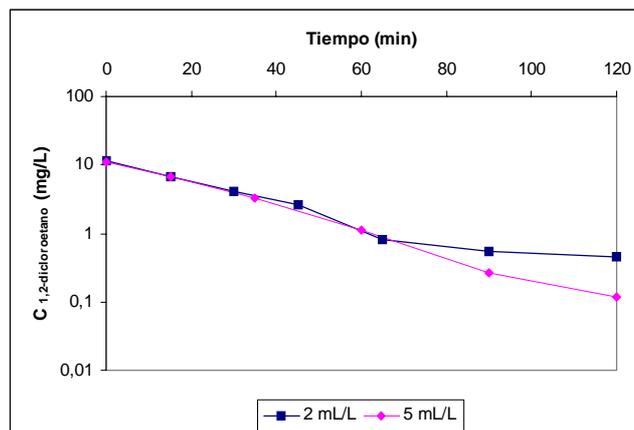


Figura AIII.3. Degradación de 1,2-dicloroetano mediante UV/H₂O₂ en discontinuo.

Una reducción del 90 % se consideró adecuada para completar el tratamiento del efluente del proceso UV/H₂O₂ mediante adsorción con carbón activo, como etapa de afino y en combinación con agua subterránea procedente de otros pozos con un nivel de contaminación más bajo y que por lo tanto, no requería un tratamiento previo. Para la mayor dosis de peróxido de hidrógeno empleada en el estudio, el incremento del tiempo de reacción hasta los 120 minutos supuso un 99 % de degradación. Se debería llevar a cabo un estudio económico para conocer la opción económicamente más favorable, ya que un incremento en el tiempo de reacción supone un mayor porcentaje de degradación pero también un mayor tiempo de consumo eléctrico.

Los experimentos realizados con funcionamiento en continuo mostraron mejores resultados que los experimentos realizados en discontinuo. Trabajando en continuo se logró alcanzar los mismos porcentajes de degradación en un menor tiempo de tratamiento o empleando una menor dosis de reactivo. La Tabla AIII.2 muestra los porcentajes de degradación del 1,2-dicloroetano para las diferentes condiciones de operación empleadas.

Tabla AIII.2. Porcentajes de degradación de 1,2-dicloroetano en continuo.

Tiempo (min)	Dosis de peróxido de hidrógeno (mL/L)			
	1,0	2,0	4,5	9,0
15	63,6	74,7	82,2	81,4
30	73,6	84,6	95,5	95,6
60	81,4	93,5	98,6	99,0

Dichos resultados muestran la eficacia de los POAs para la eliminación de compuestos orgánicos recalcitrantes como el 1,2-dicloroetano. La continuación del trabajo propone el uso del proceso UV/H₂O₂ como pretratamiento y su posterior combinación con otras tecnologías como la adsorción con carbón activo con el fin de disminuir los costes de reactivo y el consumo de energía eléctrica del proceso empleado como único tratamiento. En esta nueva etapa de afino, el efluente del proceso UV/H₂O₂ podría tratarse en combinación con agua subterránea procedente de otros pozos con un nivel de contaminación más bajo y que por lo tanto, no requerirían de un tratamiento previo.

AIII.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA FARMACÉUTICA

Introducción

El trabajo se centró en el tratamiento de un agua residual procedente de una industria farmacéutica, y más concretamente, de la línea dedicada a la producción de naproxeno. El naproxeno (ácido 6-metoxi-alfa-metil-2-naftalenacético), de fórmula molecular $C_{14}H_{14}O_3$, es un compuesto empleado comúnmente como anti-inflamatorio (Figura AIII.4).

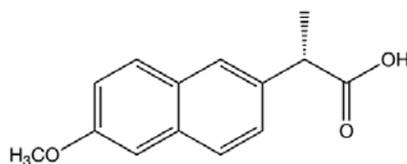


Figura AIII.4. Estructura química del naproxeno.

La presencia de este compuesto y otros compuestos farmacéuticos en las aguas y en los efluentes industriales ha aumentado en los últimos años. Este aumento genera un problema medioambiental debido a los efectos biológicos y toxicológicos adversos que su acumulación puede producir en el medio receptor, requiriendo nuevos esfuerzos y estudios debido a la poca información disponible hasta el momento sobre el comportamiento de estos nuevos “*microcontaminantes*”. Debido a su carácter no biodegradable, es necesario el estudio de la aplicación de técnicas emergentes de degradación distintas de los métodos convencionales, ya que algunos estudios indican su presencia a la salida de las plantas depuradoras tradicionales [Boyd *et al.*, 2005; Isidori *et al.*, 2005; Vieno *et al.*, 2005].

El trabajo se enmarcaba dentro del proyecto europeo *INNOWATECH* del sexto programa marco para el uso e integración de nuevas tecnologías en el tratamiento de aguas residuales industriales.

Metodología y Resultados Preliminares

La fase inicial del trabajo tuvo como objetivo determinar la viabilidad del tratamiento de las aguas residuales contaminadas con naproxeno mediante procesos de oxidación avanzada.

Para alcanzar este propósito, se llevaron a cabo las siguientes tareas:

(i) **Revisión bibliográfica**

Encaminada al conocimiento del estado del arte de los métodos de producción, análisis y eliminación de naproxeno. También se revisó el estado de la aplicación de POAs al tratamiento de aguas residuales farmacéuticas.

(ii) **Caracterización de las aguas residuales farmacéuticas**

La Tabla AIII.3 muestra la caracterización inicial de las aguas farmacéuticas empleadas en el trabajo. La concentración media de partida de naproxeno en las aguas se encontraba en torno a los 320 mg/L.

Tabla AIII.3. Caracterización inicial de las aguas residuales farmacéuticas.

Parámetro	Unidades	Valor
pH		5,4
Conductividad	mS/cm	40
COT	mg/L	40075
DQO	mg/L	150500
DBO ₅	mg/L	49450
DBO ₅ /DQO		0,33
Nitrógeno total	mg/L	7505
Naproxeno	mg/L	322

(iii) Definición del método de análisis

Se obtuvieron las mejores condiciones de análisis mediante HPLC/MS (cromatografía líquida, *HPLC t-series 1050*, acoplada con espectrofotometría de masas, *Sciex Api165*) mediante muestras estándar [*Farré et al., 2001; Marchese et al., 2003; Hsu et al., 2006*].

Se encontró que la intensidad de la señal en el detector para el pico correspondiente al naproxeno era mayor trabajando en modo negativo y se determinó el gradiente de fase móvil que producía una mejor separación de los picos correspondientes a los compuestos presentes inicialmente en el agua residual (*mz* 215, 230 y 323).

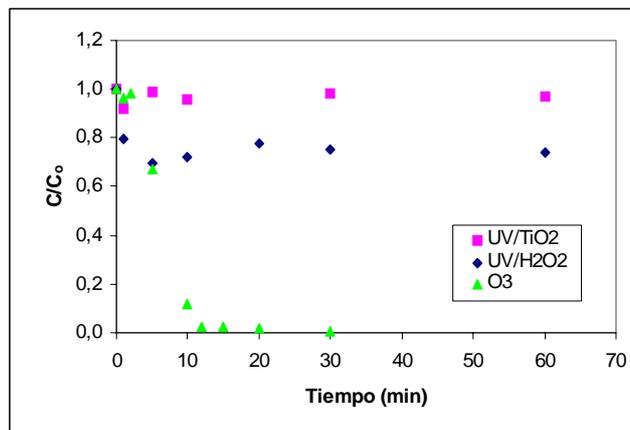
(iv) Experimentos de degradación mediante procesos de oxidación avanzada

Para verificar la viabilidad del tratamiento, se llevaron a cabo una serie de experimentos preliminares con diferentes procesos de oxidación avanzada con el objetivo de comparar su eficacia en el tratamiento de las aguas. Los sistemas empleados fueron: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ y ozonización. Para esta primera prueba experimental, se seleccionaron las condiciones de operación más comúnmente empleadas en casos similares y que se obtuvieron de la bibliografía [*DellaGreca et al., 2004; Huber et al., 2005; Nakada et al., 2007; Pereira et al., 2007; Méndez-Arriaga et al., 2008*].

Trabajando en las condiciones de operación mostradas en la Tabla AIII.4, se obtuvo que el proceso más eficaz fue la degradación mediante ozono. Este sistema consiguió la completa eliminación de naproxeno tras 20 minutos de reacción (Figura AIII.5). Para los sistemas UV/H₂O₂ y UV/TiO₂, el naproxeno continuaba presente al finalizar el tiempo de reacción, obteniéndose bajos porcentajes de degradación: 25 % y 5 %, respectivamente, a los 60 minutos. Condiciones de operación más severas, como el aumento del tiempo de reacción o de la dosis de reactivos, deben ser probadas para mejorar la eficacia de estos dos procesos.

Tabla AIII.4. Condiciones de operación en los POAs.

POA	Sistema experimental	Tiempo (min)	Condiciones de operación
UV/H ₂ O ₂	LPUV (17 w)	60	H ₂ O ₂ /naproxeno = 100 (relación molar)
UV/TiO ₂	TiO ₂ Degussa P25 LPUV (17 w)	60	0,02 g/L TiO ₂
Ozonización	Generador de ozono con aire	30	1,5 mg/L O ₃ = 200 mL/min O ₃

**Figura AIII.5.** Degradación de naproxeno para los diferentes POAs utilizados.(v) Identificación de los compuestos intermedios generados durante la ozonización

Se realizó una primera revisión cualitativa de los productos intermedios que se generaban durante el proceso de oxidación con ozono y la tendencia de evolución de su concentración (Figura AIII.6). Se compararon los resultados obtenidos con los datos disponibles al respecto en la bibliografía existente [Boscá *et al.*, 2001; Isidori *et al.*, 2005; Aresta *et al.*, 2006]. Los compuestos mayoritarios identificados inicialmente en las aguas fueron, según su peso molecular: 230 (correspondiente al naproxeno), 215 y 323. Como principal intermedio se detectó la formación del compuesto de masa 355. Los cambios en la composición durante el tratamiento de oxidación con ozono también se vieron reflejados a través del cambio de color del agua residual con el tiempo de operación.

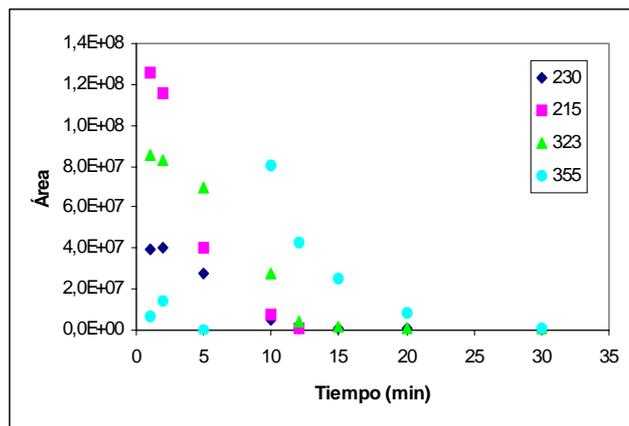


Figura AIII.6. Evolución de los principales compuestos identificados durante la ozonización.

Estos resultados preliminares han de servir de base para la planificación de nuevos experimentos encaminados a la determinación de las mejores condiciones de operación en cada uno de los procesos empleados: dosis de reactivos, tiempo de operación y máxima reducción de naproxeno.

AIII.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aresta A., Carbonara T., Palmisano F., Zambonin C. (2006). **Profiling urinary metabolites of naproxen by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry.** *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 41, 1312 – 1316.
- Boscá F., Marín L., Miranda M. (2001). **Photoreactivity of the nonsteroidal anti-inflammatory 2-arylpropionic acids with photosensitizing side effects.** *Photochemistry and Photobiology* 74, 637 – 655.
- Boyd G., Zhang S., Grimm D. (2005). **Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes.** *Water Research* 39, 668 – 676.
- DellaGreca M., Brigante M., Isidori M., Nardelli A., Previtera L., Rubino M., Temussi F. (2004). **Phototransformation and ecotoxicity of the drug Naproxen-Na.** *Environmental Chemistry Letters* 1, 237 – 241.
- Farré M., Ferrer I., Ginebreda A., Figueras M., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M., Barceló D. (2001). **Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography – mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*.** *Journal of Chromatography A* 938, 187 – 197.
- Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Parrella A., Pretera L., Rubino M. (2005). **Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products.** *Science of the Total Environment* 348, 93 – 101.
- Hsu Y., Liou Y., Lee J., Chen C., Wu A. (2006). **Assay of naproxen by high-performance liquid chromatography and identification of its photoproducts by LC-ESI MS.** *Biomedical Chromatography* 20, 787 – 793.
- Huber M., Göbel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., Mcardell C., Ried A., Siegrist H., Ternes T., Gunter U. (2005). **Oxidation of pharmaceuticals during ozonization of municipal wastewater effluents: A pilot plant.** *Environmental Science Technology* 39, 4290 – 4299.

- Marchese S., Perret D., Gentili A., Curini R., Pastori F. (2003). **Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in surface water and wastewater by liquid chromatography – tandem mass spectrometry.** *Chromatographia* 58, 263 – 269.
- Méndez-Arriaga F., Esplugas S., Giménez J. (2008). **Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation.** *Water Research* 42, 585 – 594.
- Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H. (2007). **Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant.** *Water Research* 41, 4373 – 4382.
- Pereira V., Linden K., Weinberg H. (2007). **Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water.** *Water Research* 41, 4413 – 4423.
- Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L. (2005). **Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from sewage treatment plant and in the recipient water.** *Environmental Science Technology* 39, 8220 – 8226.