



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Aplicación de un sistema de oxidación fotoquímica y ozono a la
degradación de pesticidas en aguas*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Fernando Aláez Pérez

DIRECTORES: Santiago Urréjola Madriñán
Claudio Cameselle Fernández
Susana Margarida Ferreira de Gouveia

CURSO ACADÉMICO: 2021-2022

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Aplicación de un sistema de oxidación fotoquímica y ozono a la
degradación de pesticidas en aguas.*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Infantería de Marina

UniversidadeVigo

RESUMEN

Los procesos convencionales de tratamiento de aguas, en muchas ocasiones, no son eficaces ante los contaminantes emergentes (pesticidas, fármacos, etc.) por su persistencia en los efluentes y su baja reactividad, sin embargo, los procesos fotoquímicos presentan las características adecuadas para su eliminación. En colaboración con el Grupo BiotecnIA del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Vigo, se puso a prueba una planta piloto a escala laboratorio con el objetivo de degradar pesticidas disueltos en agua con Procedimientos de Oxidación Avanzada (POA). Para ello, se trató agua contaminada de los pesticidas Acetamiprid y Tiacloprid con cuatro procesos diferentes: el primero fue una oxidación fotoquímica con luz ultravioleta, el segundo se trató de una ozonización directa, en el tercero se combinaron los procesos de oxidación fotoquímica y de la ozonización. En el cuarto y último se le añadió al tercer experimento un tercer elemento oxidante, el Persulfato de Sodio. Durante los experimentos se tomaron muestras en instantes concretos para poder comparar los distintos parámetros que dan información sobre los procesos de degradación. Finalmente se sacaron unas conclusiones sobre la efectividad de los distintos experimentos con vista a proponer en un futuro la instalación de una planta de depuración de agua en buques de la Armada.

PALABRAS CLAVE

Procesos de Oxidación Avanzados, Luz ultravioleta, Ozono, Pesticidas, Contaminantes emergentes

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo representa el colofón de mi formación en la Escuela Naval Militar, por ello quería dedicárselo a todos los que han hecho posible que haya llegado hasta aquí; primeramente, a Dios por no abandonarme nunca y por haberme rodeado de personas santas en mi vida, en segundo lugar, a mi madre, María Dolores Pérez González, a mi hermano Guillermo Aláez Pérez y a mi director espiritual José de la Pisa por ser siempre mi refugio en los momentos de mayor flaqueza de estos seis años. De igual manera han tenido un papel protagonista en esta carrera mis amigos María José García Pérez-Ojeda, Jaime Albert Mendoza y Blanca de Ugarte González.

El hecho de llegar al último curso se lo debo en parte a todos los citados anteriormente, sin embargo, no quisiera olvidarme de agradecer a aquellos que me han orientado y ayudado para poner esta última piedra en el camino. Un TFG que no podría haberse materializado sin la diligente ayuda de mis directores: Don Santiago Urréjola Madriñán, Don Claudio Cameselle Fernández y Doña Susana Margarida Alves Ferreira de Gouveia.

Muchísimas gracias a todos ustedes y que Dios os bendiga.

CONTENIDO

Contenido	5
Índice de Figuras	8
Índice de Tablas.....	10
Índice de Ecuaciones	11
1 Introducción y objetivos	13
1.1 Organización de la memoria	13
1.2 Motivación del TFG	13
1.2.1 Problema medioambiental	13
1.2.2 Ciclo hidrológico	13
1.2.3 Contaminación de aguas	14
1.2.4 Tratamiento de aguas	15
1.2.5 Tecnologías convencionales de depuración de aguas	15
1.2.6 Tecnologías avanzadas de depuración de aguas	16
1.3 Objetivos	18
2 Estado del arte	19
2.1 Pesticidas y plaguicidas	19
2.1.1 Acetamiprid	21
2.1.2 Tiacloprid.....	22
2.2 Tratamiento de aguas	23
2.2.1 Tecnologías avanzadas de depuración de aguas	23
2.2.2 Procesos de Oxidación Avanzados	23
2.2.3 Procesos de degradación UV/0 ₃	24
3 Desarrollo del TFG.....	28
3.1 Materiales y métodos	28
3.1.1 Disoluciones y reactivos	28
3.1.2 Material genérico de laboratorio	29
3.1.3 Materiales de la Planta piloto.....	30
3.1.4 Medidores	34
3.2 Metodología de los experimentos	38
3.2.1 Planificación de los experimentos	38
3.2.2 Realización de los experimentos.....	39

4 Resultados.....	42
4.1 Resultados Experimento 1: Fotólisis directa.....	43
4.1.1 Evolución de la coloración	43
4.1.2 Evolución de la Conductividad.....	43
4.1.3 Evolución de la Absorbancia	44
4.1.4 Evolución del grado de acidez	44
4.1.5 Análisis de pesticidas remanente por HPLC.....	45
4.2 Resultados Experimento 2: Ozonización directa	47
4.2.1 Evolución de la coloración	47
4.2.2 Evolución de la Conductividad.....	47
4.2.3 Evolución de la absorbancia	48
4.2.4 Evolución de la acidez	49
4.2.5 Evolución de la degradación de pesticidas	49
4.3 Resultados Experimento 3: Combinación O ₃ /UV	51
4.3.1 Evolucion de la coloración	51
4.3.2 Evolución de la Conductividad.....	51
4.3.3 Evolución de la absorbancia	52
4.3.4 Evolución de la acidez	52
4.3.5 Evolución de la degradación de pesticidas	53
4.4 Resultados Experimento 4: Combinación O ₃ /UV + Persulfato de Sodio	55
4.4.1 Evolución de la coloración	55
4.4.2 Evolución de la conductividad.....	55
4.4.3 Evolución de la absorbancia	56
4.4.4 Evolución de la acidez	57
4.4.5 Evolución de la degradación de pesticidas	57
4.5 Comparativa entre parámetros de los experimentos	59
4.5.1 Conductividad.....	59
4.5.2 Absorbancia UV/Vis.....	60
4.5.3 Grado de Acidez	61
4.5.4 Concentración remanente de los pesticidas	61
4.5.5 Carbono orgánico total (TOC).....	63
5 Conclusiones y líneas futuras	64
5.1 Conclusiones	64
5.2 Líneas futuras	65
6 Bibliografía.....	66
Anexo I: Resultados Numéricos Experimentos.....	68

Anexo II: Cromatogramas por HPLC del Acetamiprid y del Thiacloprid	70
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1:Acetamiprid (Tomada de [9])	22
Figura 2-2:Formula de Tiacloprid (tomada de [17])	23
Figura 2-3 Reacción entre el fenol y el ozono (tomada de [8])	24
Figura 2-4: Esquema de la reacción de fotólisis.....	26
Figura 3-1: Material genérico de laboratorio.....	30
Figura 3-2: Conjunto esterilizador completo.....	31
Figura 3-3: Generador de ozono (tomada de [21]).....	32
Figura 3-4: Bomba de agua	33
Figura 3-5: Regleta	33
Figura 3-6: Envase de plástico	34
Figura 3-7: Espectrómetro.....	35
Figura 3-8: Medidor de pH y de Conductividad	35
Figura 3-9: Analizador COT Multi N/C 3100.....	36
Figura 3-10: Equipo de HPLC.....	37
Figura 3-11: Estado inicial	40
Figura 4-1: Esquema resumen de los resultados de los experimentos	42
Figura 4-2: Disolución contaminada tras el proceso de Fotólisis directa.....	43
Figura 4-3: Evolución de la conductividad durante el proceso de Fotólisis directa.....	43
Figura 4-4: Evolución de la Absorbancia UV/Vis durante el proceso de Fotólisis directa.....	44
Figura 4-5: Evolución del pH durante el Exp 1.....	44
Figura 4-6: Evolución de la degradación de los pesticidas en Exp 1	45
Figura 4-7: Acetamiprid remanente (UV-C).....	46
Figura 4-8: Tiacloprid remanente (UV-C)	46
Figura 4-9: Disolución contaminada tras el Exp. 2	47
Figura 4-10: Evolución de la Conductividad durante el Exp 2	48
Figura 4-11: Evolución de la Absorbancia durante el Exp 2.....	48
Figura 4-12: Evolución del pH durante el Exp 2.....	49
Figura 4-13:Evolución de la degradación de los pesticidas en Exp 2	49
Figura 4-14: Acetamiprid remanente (O ₃).....	50
Figura 4-15: Tiacloprid remanente (O ₃).....	50
Figura 4-16: Disolución contaminada tras tratamiento combinado de Luz UV y O ₃	51
Figura 4-17: Evolución de la conductividad durante el Exp 3	51
Figura 4-18: Evolución de la Absorbancia durante Exp 3	52

Figura 4-19: Evolución del pH durante Exp 3.....	52
Figura 4-20: Evolución de la degradación de los pesticidas en Exp 3	53
Figura 4-21:: Acetamiprid remanente (O3+UV-C).....	53
Figura 4-22:: Tiacloprid remanente (O3+UV-C)	54
Figura 4-23: Disolución tras el Exp 4.....	55
Figura 4-24: : Evolución de la Conductividad durante el Exp 4	56
Figura 4-25: Evolución de la Absorbancia durante el Exp. 4.....	56
Figura 4-26: Evolución del pH durante el Exp 4.....	57
Figura 4-27: Evolución de la degradación de los pesticidas en Exp 4	58
Figura 4-28:Acetamiprid remanente (UV-C+O3+ Na2S2O8).....	58
Figura 4-29:Tiacloprid remanente (UV-C+O3+Na2S2O8)	59
Figura 4-30:Comparativa de Conductividad	60
Figura 4-31:Comparativa de Absorbancia.....	60
Figura 4-32:Comparativa de Grado de acidez.....	61
Figura 4-33:Comparativa de Tiacloprid remanente	62
Figura 4-34: Comparativa de Acetamiprid remanente	62
Figura 4-35:Contenido en carbono orgánico TOC en los experimentos 1-4.....	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Comparación Ozono-Cloro.....	18
Tabla 2-1: Clasificación de toxicidad/peligrosidad de los pesticidas (tomada de [6]).....	20
Tabla 2-2: Clasificación de persistencia de las sustancias en sustratos (tomada de [14]).....	20
Tabla 2-3: Características del Acetamiprid (tomada de [8])	21
Tabla 2-4: Características del Tiacloprid (tomada de [7]).....	22
Tabla 2-5: Procesos Avanzados de Oxidación (tomada de[21])	24
Tabla 2-6: Clasificación de Luz ultravioleta	25
Tabla 3-1: Resumen de datos de los compuestos utilizados.....	29
Tabla 3-2: Medidas del reactor UV	31
Tabla 3-3: Características técnicas esterilizador UV	31
Tabla 3-4: Ficha técnica del generador de ozono	32
Tabla 3-5: Concentraciones iniciales.....	39
Tabla 4-1: Concentración de carbono orgánico total (TOC) en los experimentos 1-4	63
Tabla 0-1: Cromatograma HPLC del Acetamiprid en Exp 1	70
Tabla 0-2: Cromatograma HPLC del Acetamiprid en Exp 2	71
Tabla 0-3: Cromatograma HPLC del Acetamiprid en Exp 3	72
Tabla 0-4: Cromatograma HPLC del Acetamiprid en Exp 4	73
Tabla 0-5: Cromatograma HPLC del Tiacloprid en Exp 1.....	74
Tabla 0-6: Cromatograma HPLC del Tiacloprid en Exp 2.....	75
Tabla 0-7: Cromatograma HPLC del Tiacloprid en Exp 3.....	76
Tabla 0-8: Cromatograma HPLC del Tiacloprid en Exp 4.....	77

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Creación de radicales hidroxilo	25
Ecuación 2: Reacción inicial Ozono, Luz UV, y H ₂ O	26
Ecuación 3: Cantidad de sustancia para una concentración deseada	28
Ecuación 4: Carbono Orgánico Total	36

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Organización de la memoria

El trabajo se dividirá en 7 puntos principales. Comenzaremos por una introducción en la que expondremos el alcance del problema medioambiental, explicaremos porqué los frutos de nuestra investigación pueden contribuir a frenar la propagación de los contaminantes y por último explicaremos los objetivos principales y específicos del trabajo. En el segundo punto, se llevará a cabo la contextualización del trabajo dentro del campo de investigación. Tras esto, el tercer punto, el del desarrollo, describiremos el funcionamiento de la planta piloto, para posteriormente explicar las pruebas realizadas en la misma. A continuación, en el cuarto punto expondremos los resultados de dichas pruebas. Una vez hecho esto, trataremos de analizar los resultados y extraer las conclusiones pertinentes. En el sexto punto se citarán las referencias bibliográficas y en el último se añadirán los anexos a la memoria para completar su contenido.

1.2 Motivación del TFG

La principal motivación de este TFG es investigar y ampliar el conocimiento sobre los procesos de oxidación fotoquímicos que pretenden depurar aguas contaminadas de los pesticidas industriales. Por ello, en las siguientes líneas expondremos el alcance del problema medioambiental que presenta la contaminación de aguas, así como una tecnología destinada a minimizar sus efectos.

1.2.1 Problema medioambiental

Si tuviéramos que poner una fecha de inicio al problema medioambiental provocado por el hombre sería la segunda revolución industrial. Esta fue un punto de inflexión en nuestra historia ya que nos “separábamos” cada vez más de la naturaleza. Los avances tan acelerados de la ciencia distrajeron a la comunidad científica de tal forma que no había conciencia del alcance de los desequilibrios que estaba provocando en la naturaleza y sus efectos. La inercia del progreso ha hecho que la población mundial más contaminante de desentendiera del problema aun cuando nos empezamos a percatar de lo nocivas que eran nuestras acciones sobre el medioambiente. Afortunadamente en los últimos años en nivel de concienciación con nuestro entorno ha crecido y sigue creciendo, gracias a esto muchos científicos centran sus esfuerzos en minimizar el desequilibrio que nuestras acciones provocan en la naturaleza.

1.2.2 Ciclo hidrológico

Tres cuartas partes de nuestro planeta es agua, y, de la misma, un 97% es agua salada proveniente de los océanos y el 3% restante es agua dulce. De ese agua dulce más de la mitad se encuentra en los casquetes polares en forma de hielo lo cual nos deja solo un 1,25% para uso de los organismos vivos terrestres. A continuación, explicaremos de forma breve el ciclo hidrológico para explicar la razón por la cual el hecho de contaminar el agua en un punto del proceso hace que los efectos se propaguen de manera incontrolable.

El ciclo hidrológico o ciclo del agua, puede definirse como, el proceso de transformación y circulación que sigue el agua en la Tierra. Al ser un ciclo continuo no tiene sentido decir que uno de los procesos es el primero, no obstante, por sencillez empezaremos explicando la Evaporación; en esta etapa

las aguas superficiales (océanos, ríos y lagos) se evaporan gracias a la energía calorífica del sol. Esta agua en forma de gas se queda en suspensión hasta que cambie de estado y forme así las nubes.

La segunda etapa, la precipitación, ocurre cuando la concentración de las gotas de agua o cristales de hielo en una nube es alta. Entonces, esas partículas de agua aumentan de tamaño haciéndose más pesadas que el aire y cayendo a la superficie de la Tierra por gravedad.

La tercera etapa sería la escorrentía, en esta parte del proceso se puede subdividir en dos: la escorrentía subterránea que sería cuanto el agua precipitada en la superficie se filtra hacía en subsuelo y la escorrentía superficial que ocurre cuando el agua líquida corre por la superficie como en los ríos y arroyos y se recircula hasta los océanos para empezar de nuevo el proceso.

Normalmente este ciclo autolimpia el agua de los contaminantes menos persistentes. No es el caso de los antrópicos. Por lo tanto, cuanto más persistente es el contaminante más facilidad tiene para afectar a los organismos del siguiente proceso del ciclo del agua [1] .

1.2.3 Contaminación de aguas

Por desgracia, la calidad de las aguas naturales se ve degradada cuando usamos productos químicos con fines domésticos, agrícolas o industriales. Dichas sustancias entran en el ciclo del agua y hacen imposible el control de sus efectos en la naturaleza pues desde el agua, dichos productos tóxicos entran en la cadena alimenticia y por ende en nuestros organismos. Pero este hecho no es nuevo, a lo largo de la historia se han propagado incontables epidemias y enfermedades por el agua y por ello no es de extrañar que, según la OMS (Organización Mundial de la Salud), el 80% de las enfermedades que se contraen en el mundo se deban en parte a la mala calidad del agua. Estudios impulsados por esta misma organización aseguran que dentro de tres años, la mitad de la población mundial vivirá en zonas con insuficiencia de agua potable.

La Organización Mundial de la Salud considera que un agua está contaminada cuando su composición o estado físico cambian de tal manera que deja de ser útil para los fines a los que está destinada. El agua contaminada suele presentar cambios en sus características físicas como la densidad, temperatura, color o suspensiones, etc.; químicas como los cambios de composición por las sustancias disueltas; y biológicas, referidas a la presencia de virus o bacterias nocivas o que se encuentran en cantidad que resulten perjudiciales para la salud.

Entre los contaminantes principales del agua están[2]:

1. Insecticidas, pesticidas y fertilizante: estos son los que más contaminan el agua ya que se utilizan de forma generalizada en el sector agrícola y, en Europa, el 50 % de los recursos hídricos se destinan ahí [3]. Además, su persistencia y por su uso generalizado en cultivos de regadío estos contaminantes tienen mayor alcance ya que son transportados por la escorrentía superficial y la subterránea contaminando así las aguas subterráneas y superficiales [4] .
2. Fármacos y Antibióticos: esta familia de productos es denominada en algunos foros como contaminantes emergentes pues presentan la mayor persistencia de todos y porque su consumo es cada vez más común en el sector ganadero y agrícola además de los vertidos por humanos. La manera por la cual estos productos llegan al agua es principalmente a través de nuestros excrementos y orina.
3. Microorganismos patógenos: estos provienen de los desechos fecales y son poco persistentes ante la exposición de luz ultravioleta.

4. Compuestos de origen orgánico: incluyen los plásticos, gasolina y petróleo etc., que están muy presentes en mares y océanos. Afortunadamente son relativamente fáciles de limpiar con los tratamientos de aguas convencionales.
5. Nitratos y fosfatos: compuestos solubles en agua, constituyen los nutrientes principales de los organismos, por lo que son ampliamente utilizados en la agricultura. Estos compuestos provocan la proliferación excesiva de los organismos vivos del agua y en última estancia los responsables de que el agua agote su oxígeno. Estos contaminantes son excesivamente persistentes
6. Sustancias radioactivas: Estos forman parte de los contaminantes más nocivos para el medioambiente. Procedente de fugas de plantas nucleares o vertidos radiactivos estas sustancias llegan al ciclo del agua principalmente por la escorrentía superficial. El método más utilizado para eliminar estos residuos es la Osmosis Inversa que citaremos más adelante [5].

1.2.4 Tratamiento de aguas

Para solucionar la propagación de enfermedades se inventaron los métodos convencionales de tratamiento de aguas que conocemos hoy en día los cuales han mostrado ser muy efectivos para eliminar los organismos vivos del agua como virus y bacterias. El problema reside en que muchos de los productos químicos que utilizamos en la actualidad son muy persistentes. De hecho, los métodos convencionales no aseguran la eliminación de muchos pesticidas y fertilizantes que se usan a diario para proteger los cultivos. Estos nuevos problemas requieren nuevas soluciones, de ahí que la comunidad científica mirará este hecho como una nueva motivación para investigar e inventar tratamientos más avanzados de aguas residuales industriales.

Las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas son imprescindibles para nuestra supervivencia, ya que son capaces de filtrar la materia en suspensión y desinfectar el agua de manera muy efectiva, Sin embargo, no son capaces de eliminar pesticidas como los que se van a tratar en este trabajo. Ante esta necesidad surgen las tecnologías avanzadas de depuración de aguas, que pretenden complementarlas más que sustituirlas.

En el tratamiento de aguas existen dos tipologías de tratamientos: los destructivos y los no destructivos. Los primeros rompen la estructura compleja del contaminante convirtiéndolo en biodegradable, y los segundos solamente separan o reducen la concentración de la materia contaminante del agua, lo que produce desechos de difícil gestión. La selección del tipo de tecnología a usar se suele hacer según la concentración de contaminante. [6]

1.2.5 Tecnologías convencionales de depuración de aguas

Las tecnologías convencionales de depuración de aguas se pueden clasificar de muchas maneras. En las siguientes líneas las clasificaremos según los tipos de residuos que eliminan.

1.2.5.1 Tratamientos para la eliminación de materia en suspensión

Estos tratamientos buscan separar las partículas ajenas al agua que están en suspensión, por lo que es un tipo de tratamiento no destructivo. Las técnicas principales son el desbaste, la sedimentación, la filtración, la flotación y la coagulación-floculación.

1.2.5.2 Tratamientos para la eliminación de materia disuelta

Los tratamientos para la eliminación de materia disuelta convencionales del tipo destructivo no consiguen romper los contaminantes poco reactivos ni los que existen en el agua con poca concentración, por ello dichos tratamientos están siendo sustituidos por los más avanzados que se verán en el apartado 1.2.6.

Las técnicas principales de esta clasificación son la precipitación (no destructivo), los procesos electroquímicos (destructivo), la adsorción (no destructivo), la desinfección (destructivo) y el intercambio iónico (destructivo).

1.2.5.3 Tratamientos biológicos

En estos procesos utilizan microorganismos para depurar las aguas de materia orgánica biodegradable, tanto disuelta como coloidal. También se utilizan para eliminar los nutrientes del agua como son los nitratos y fosfatos. Las principales técnicas, todas destructivas, son los procesos biológicos, aeróbicos, los anaeróbicos y los de eliminación de nutrientes [7].

1.2.6 Tecnologías avanzadas de depuración de aguas

Las tecnologías emergentes de depuración de aguas son principalmente dos: las tecnologías de membranas (no destructiva) y las tecnologías de oxidación (destructiva).

A continuación, presentaremos brevemente la tecnología de membranas y citaremos los procesos de oxidación ya que serán desarrollados con mayor detalle más adelante.

1.2.6.1 Membranas

Las membranas son, en última instancia, filtros que permiten el paso a ciertas sustancias y a otras no. Por lo que es un tipo de tratamientos no destructivo. Este concepto es de los más antiguos que existen para depurar aguas, pero se clasifica como tecnología emergente por los avances tan grandes que se han hecho con este mismo concepto para tratar aguas con concentraciones extremadamente bajas de contaminantes.

Entre los tipos de membranas se encuentran: las membranas microscópicas que tienen un tamaño de poro diferente para cada tipo de contaminante a separar; las membranas densas, que se utilizan en los procesos de ósmosis inversa y ultrafiltración mencionados anteriormente, no tienen porosidad pues separan compuestos de distinta solubilidad; también existen las membranas cargadas eléctricamente que se utilizan en procesos como la electrodiálisis, y por último las membranas anisotrópicas cuyos poros varían de tamaño a lo largo de su espesor para poder soportar las condiciones de trabajo.

1.2.6.2 Oxidación

En cuanto a los procesos de oxidación existen dos tipos, la oxidación química y los llamados Procesos Avanzados de oxidación. Estos últimos procesos serán desgranados en el apartado “Estado del arte”. No obstante, en las próximas líneas se introducirán algunas características de las técnicas que se utilizarán[8].

1.2.6.2.1 Oxidación fotoquímica

La luz ultravioleta (UV) se descubrió en la década de 1870 aunque no fue hasta 1908 que se empezó a utilizar para la purificación de aguas en Niza (Francia). Estas plantas de purificación eliminaban microorganismos en el agua con la finalidad de frenar la propagación de enfermedades. Desde entonces esta tecnología ha avanzado mucho y hoy en día ofrece las siguientes ventajas con respecto a otros métodos de purificación:

- **Puede tratar cantidades de agua muy variables:** El volumen que ocupan los equipos de esterilización ultravioleta se pueden adaptar a las necesidades del consumidor. Al margen de la utilización industrial también se pueden aplicar a nivel doméstico o incluso a nivel municipal.
- **Poca selectividad:** Además, este tipo de tecnologías no solo funciona para descontaminar el agua de microorganismo, sino que también se puede utilizar para degradar productos químicos nocivos para la naturaleza. Esto último será lo que se hará en este trabajo
- **Seguro y ecológico:** La ausencia de productos químicos en el proceso de purificación ultravioleta hace que este sea el elegido para procesos industriales, agrícolas, petroquímicos y demás industrias que no pueden permitirse la presencia de sustancias químicas en el agua.
- **Alta eficacia y eficiencia:** La tasa de eliminación de microorganismos en el agua ofrecida por esta tecnología llega hasta el 99,9%, además no necesita muchos ciclos para conseguir estos resultados.
- **Intensidad y longitudes de onda variables:** Como veremos más adelante en el estado del arte la luz UV tiene una clasificación según intervalos de longitudes de onda. Según el intervalo que se use será más o menos eficaz a la hora de degradar un tipo de contaminante u otro.

Entre las limitaciones que tiene esta tecnología está el tratar aguas con materia en suspensión ya que pueden provocar sombras dentro del agua y evitar la exposición a la luz de organismos y sustancias en el agua. [9]

1.2.6.2.2 Ozonización

El Ozono (O_3) es una molécula de tres átomos de oxígeno que se forma de manera natural en las capas altas de la atmósfera debido a la acción de radiación del sol. Por esa razón sus beneficios no se pudieron aprovechar hasta que en 1857 se creó el primer generador de Ozono. No obstante, no fue hasta 1906 que se usó por primera vez con el objetivo de depurar agua en Niza, Francia. Como podemos ver esto fue dos años antes que la luz UV. Desde entonces tratar el agua con Ozono no ha sido muy popular debido al coste económico que tenía con respecto a otros productos como el cloro, principal competidor de esta tecnología. En la siguiente Tabla podemos comparar las principales ventajas y desventajas con respecto al cloro.[10]

VENTAJAS	DESVENTAJAS
• Mayor poder oxidante • Requiere una concentración y tiempo menor para eliminar la misma materia orgánica • No altera el grado de acidez del agua • Compatible y efectivo con otras tecnologías como UV, Peróxido, Carbón activo • Costes mayores	• Se necesitan otros medios para una desinfección final del agua • Produce subproductos que pueden dañar los equipos. • Muy dañino para el ser humano

Tabla 1-1: Comparación Ozono-Cloro

1.3 Objetivos

En un trabajo anterior a este, hecho por Laura Pérez González de la Universidad de Vigo, se trató de degradar los mismos pesticidas con reactores en régimen estacionario, posteriormente Manuel Cervera Sáenz de Santa María diseñó una planta piloto que permitía aplicar un sistema mixto de oxidación fotoquímica y ozonización que funcionaba en régimen continuo. A partir de las conclusiones sacadas en estos trabajos deducimos cuales serían nuestros objetivos.

El objetivo principal de este trabajo es comprobar la eficacia de un sistema mixto de oxidación fotoquímica y ozono utilizando una planta piloto, que funciona en régimen circular, para depurar de agua contaminada de los pesticidas Acetamiprid y Tiacloprid. Los procesos de depuración que se van a probar son: la oxidación fotoquímica (luz UV-C), la ozonización directa, la combinación de luz UV-C y Ozono, y la combinación de luz UV-C, Ozono y Persulfato de Sodio.

Por todo ello los objetivos específicos son evaluar la:

- 1) Efectividad de degradación de los pesticidas por la luz UV-C
- 2) Efectividad de degradación de los pesticidas por el Ozono
- 3) Efectividad de degradación de los pesticidas por la combinación de luz UV-C y Ozono
- 4) Efectividad de degradación de los pesticidas por la combinación de luz UV-C, Ozono y Persulfato de Sodio.
- 5) Calidad del agua resultante de los experimentos

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Pesticidas y plaguicidas

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) un plaguicida o pesticida se define como: *“cualquier sustancia destinada a impedir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o piensos, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o inhibidores de la germinación, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento y transporte. El término excluye normalmente los fertilizantes, nutrientes de origen vegetal o animal, aditivos alimentarios y medicamentos veterinarios.”* [11]

Siendo un remedio para controlar plagas, y para asegurar la cantidad de alimentos necesarios para nuestra población; a largo plazo, los pesticidas pasan a ser un problema ya que no solo amenazan la salud humana, sino que también tienen un efecto negativo en el medioambiente.

Entre todos los problemas que provocan los pesticidas podemos destacar dos; el primero la descolonización de abejas. El hecho de que los insecticidas no sean selectivos hace que también maten a los insectos más importantes para nuestra supervivencia, las abejas. Sin querer profundizar en números, es necesario saber que, según la FAO, el 84% de los vegetales que consumimos en Europa son polinizados por las abejas [12]. Por lo tanto, sin abejas no es posible la vida del ser humano. Los pesticidas más nocivos para estos insectos son los neonicotinoides que son los que vamos a tratar en este trabajo como desarrollaremos más adelante. El segundo gran problema que traen estos compuestos es que cada vez se necesitan dosis más concentradas de productos para controlar las plagas pues estas se vuelven tolerantes a los pesticidas. Estas concentraciones mayores suponen una mayor amenaza para la salud humana. Desafortunadamente sabemos que las plagas, no van a desaparecer y que necesitamos los plaguicidas para satisfacer la demanda de alimento de la población por tanto la solución pasaría por saber controlar las plagas antes que tratar de eliminarlas.[13]

Entre estos compuestos existen clasificaciones según la toxicidad y peligrosidad que tiene para los seres humanos. Como podemos observar, la Tabla 1-1 clasifica la toxicidad de los pesticidas en función de la respuesta de ratas de laboratorio. En estos experimentos se busca saber el número de dosis de cada

substancia que mataría al 50 % de las ratas, siendo una dosis 1mg de substancia por kilo de rata. También se diferencia si los pesticidas se han introducido en el sistema de la rata por vía oral o dermal (de la piel).

Clase Toxicológica	Fase de advertencia	Clasificación de peligro	LD50 de ratas (mg/kg de peso vivo)	
			Oral	Dermal
Ia	Extremadamente peligroso	MUY TÓXICO	< 5	< 50
Ib	Altamente peligroso	TÓXICO	5 - 50	50- 200
II	Moderadamente peligroso	NOCIVO	>50 - 2000	200-2000
III	Ligeramente peligroso	CUIDADO	>2000 - 5000	>2000
IV	Productos que normalmente no presentan peligro en el uso	CUIDADO	>5000	>5000

Tabla 2-1: Clasificación de toxicidad/peligrosidad de los pesticidas (tomada de [6])

Otra clasificación que considerar es la persistencia de los pesticidas en sustratos. Dicha clasificación se detalla en la tabla siguiente Tabla 2-2.

Persistencia	Vida media
No persistente	De días hasta 3 meses
Moderadamente persistente	De 1 a 18 meses
Persistente	De varios meses a 20 años
Permanente	Indefinidamente

Tabla 2-2: Clasificación de persistencia de las sustancias en sustratos (tomada de [14])

Los pesticidas sobre los cuales se centrará el trabajo, Acetamiprid y el Tiacloprid persistente. En cuanto a la peligrosidad, el Acetamiprid es ligeramente peligroso y el Tiacloprid es moderadamente peligroso, según la clasificación recomendada por la OMS de 2019. En condiciones de laboratorio se ha descubierto que dichas sustancias pueden provocar la muerte, ser cancerígenas, mutágenos y teratogénicas en ratas como bien explica la tabla [3].

2.1.1 Acetamiprid

El Acetaprimid es un insecticida neonicotinoide, lo cual significa que es un pesticida que está orientado a atacar al sistema nervioso de los insectos. Este producto es comúnmente utilizado en todo el mundo por su reducida selectividad de insectos y plagas a los que hace frente y por tener menor impacto medioambiental que los insecticidas organofosforados. Por las características del insecticida las abejas mencionadas anteriormente se encuentran entre los daños colaterales.[15]

El modo de utilización de esta sustancia es el siguiente: se toma cierta cantidad de Acetamiprid en forma de polvo soluble y se mezcla con agua hasta tener la concentración permitida. Tras esto, el producto se aplicaría con una nebulizadora y pulverizadora sobre las plantas y estas lo absorberían a través de su follaje y raíces [16]. Otro de los principales inconvenientes del pesticida es que solamente una décima parte del compuesto es absorbido por la planta, dejando que el resto se pierda en suelos, escorrentía superficial o aguas subterráneas.

El Acetamiprid afecta a los insectos una vez estos comen la planta sobre la que se ha aplicado, el pesticida se une al receptor nicotínico de acetilcolina del sistema nervioso central y bloquea la transmisión de impulsos nerviosos del insecto en cuestión. Esto provoca una hiperexcitación del sistema nervioso seguido de la muerte.

Una particularidad de esta sustancia es que es muy difícil de degradar con tratamientos químicos convencionales pues es muy poco reactivo. Esta última es una de las razones por las cuales en 2019 la UE (Unión Europea) modificó el reglamento de 2008 [17] que regulaba el uso de este producto reduciendo su concentración en la gran mayoría de productos.[18]. En la siguiente Tabla 2-3 podemos ver las características del Acetamiprid y en la Figura 2-1 vemos su estructura molecular.

Acetamiprid

Nombre IUPAC	(E)-N ¹ -[(6-cloro-3-piridil) metil]-N ² -ciano-N ¹ -metilacetamidina
Formula Molecular	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄
Masa Molar	222.67 g/mol
Color	Blanco
Estado Físico	Polvo fino
Punto de fusión	98,9 °C
Densidad relativa	1.330 g/cm ³ a 20°C
Solubilidad en Agua	4.25x10 ³ mg/L a 25 °C
Absorbancia UV/vis	246nm
Toxicidad	Clase III

Tabla 2-3: Características del Acetamiprid (tomada de [8])

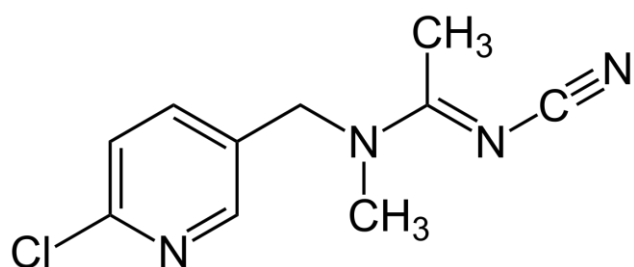


Figura 2-1:Acetamiprid (Tomada de [9])

2.1.2 Tiacloprid

El Tiacloprid también es un insecticida neonicotinoide destinado normalmente a paliar los problemas causados por los insectos chupadores. Su principio activo es similar al del Acetamiprid con la salvedad de que es más tóxico y que actúa sobre receptores diferentes, en este caso sobre los receptores del ácido γ -aminobutírico para detener la transmisión de señales del sistema nervioso central. Además, este pesticida fue aceptado en 2004 en medios acuáticos lo cual provocó una contaminación de las aguas más directa que otros de pesticidas [19].

Por esa razón la comisión UE ha ido reduciendo progresivamente la concentración de sustancia permitida en las plantas durante la última década. Finalmente, en 2020 la Comisión europea terminó prohibiendo su uso. No obstante, se sabe que algunos países entre los que se incluye España lo siguen utilizando por falta de alternativas tan efectivas [20]. En la Tabla 2-4 podemos ver las características de este pesticida y en la Figura 2-2 su estructura molecular.

Tiacloprid

Nombre IUPAC	(Z)-3-[(6-cloro-3-piridilmetil]-1,3-tiazolano-2-ilidencianamida
Formula Molecular	$C_{10}H_9ClN_4S$
Masa Molar	252.72 g/mol
Color	Amarillo
Estado Físico	Polvo cristalino
Punto de fusión	136 °C
Densidad relativa	1.46 g/cm ³ a 20°C
Solubilidad en Agua	4.25x10 ³ mg/L a 25 °C
Absorbancia UV/vis	242nm
Toxicidad	Clase II

Tabla 2-4: Características del Tiacloprid (tomada de [7])

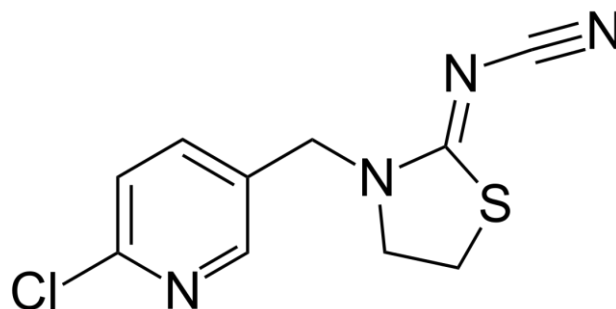


Figura 2-2: Formula de Tiacloprid (tomada de [17])

2.2 Tratamiento de aguas

2.2.1 Tecnologías avanzadas de depuración de aguas

Las tecnologías emergentes de depuración de aguas son principalmente dos: las tecnologías de membranas (no destructiva) y las tecnologías de oxidación (destructiva). Como en la introducción se dio un avance de la tecnología de las membranas pasaremos a centrarnos en las de oxidación.[5]

2.2.1.1 Oxidación

Entre las tecnologías de oxidación existen dos vertientes: la oxidación química y los Procesos Avanzados de Oxidación (POA). La diferencia entre la primera y la segunda es simplemente que los POA buscan generar radicales libres hidroxilos ($HO \cdot$) y los otros simplemente utilizan el oxígeno para descomponer los compuestos inorgánicos. Estos procesos si son destructivos ya que buscan descomponer la estructura compleja del contaminante en compuestos biodegradables.

2.2.2 Procesos de Oxidación Avanzados

Estos son procesos de oxidación que generan radicales hidroxilos en cantidad suficiente para descomponer las estructuras complejas de los compuestos orgánicos. La diferencia entre las técnicas son las formas en las que generan dichos radicales $HO \cdot$. Los más utilizados son los que utilizan combinaciones entre la radiación ultravioleta, fotocatálisis, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el ozono (O_3). A continuación, en la Tabla 2-5 podemos ver una clasificación de los procesos de oxidación avanzados según sus características fotoquímicas [6]. En la siguiente Tabla 1-1 podemos apreciar una tabla resumen de los Procesos Avanzados de Oxidación.

Procesos Avanzados de Oxidación

Procesos no Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub/ y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiolisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/ O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionados
Descarga electrohidráulica - ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Tabla 2-5: Procesos Avanzados de Oxidación (tomada de [21])

2.2.3 Procesos de degradación UV/ O_3

A continuación, pasaremos a explicar los procesos con los que se va a trabajar en el laboratorio. Una de las ventajas de los procesos de degradación UV/ O_3 es que no son selectivos, es decir, que funcionan con una gran variedad de compuestos. Además, el hecho de que se combinen dos POA's hace que la velocidad de la descontaminación sea mayor. En las próximas líneas se describirán brevemente los procesos por separado y en conjunto.

2.2.3.1 Ozonización directa

La ozonización directa tiene como finalidad quebrar la estructura molecular de los compuestos contaminantes como el ejemplo de la

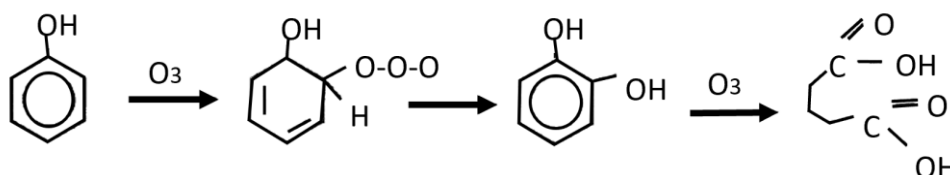


Figura 2-3. [19] En este proceso la molécula de ozono se centra sobre los dobles y triples enlaces sin llegar a descomponerse en el proceso.[10]

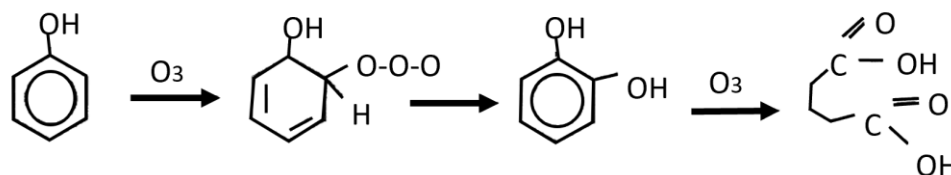
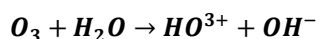
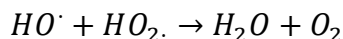
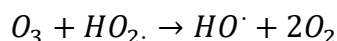
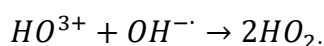


Figura 2-3 Reacción entre el fenol y el ozono (tomada de [8])

- Oxidación por radicales hidroxilo ($HO^\cdot$)
Según el pH del agua tratada, el ozono se descompone como sigue en la Ecuación 1 en adelante:



Ecuación 1: Creación de radicales hidroxilo



Como podemos observar, estas reacciones generan los radicales libres $HO_2^\cdot$ y el $HO^\cdot$. Estos tienen un poder oxidante mayor al ozono molecular lo cual es beneficioso, ya que a mayor poder de oxidación mayor es la probabilidad de que podamos romper enlaces moleculares de sustancias contaminantes.

2.2.3.2 Oxidación Fotoquímica

Para que una reacción química tenga lugar es necesario que haya cierta energía de activación. En la Fotólisis directa esta energía la aporta la luz ultravioleta. Por ello cuando se expone un compuesto directamente a la luz UV-C este puede llegar a cambiar su estructura molecular por causa de la energía inducida por el fotón. Además de la estructura química y el espectro de absorción, también son factores importantes la radiación de UV-C a la que el compuesto está expuesta, así como el rendimiento cuántico de la reacción fotoquímica en cuestión[10].

La luz ultravioleta se puede clasificar como sigue en la siguiente Tabla 2-6 según su efectividad a la hora de degradar contaminantes.

Tipo Luz UV	Rango de λ	Efectividad ante contaminantes
UV-A	400-315 nm	No es eficaz contra contaminantes

UV-B	315-280 nm	Se puede utilizar contra contaminantes
UV-C	280-200 nm	Muy efectivos contra contaminantes (tipo elegido para experimentos)
UV-V	$\lambda < 200$ nm	Es capaz de romper las moléculas de agua para formar radicales OH

Tabla 2-6: Clasificación de Luz ultravioleta

Figura 2-4, pretende ilustrar para que una transformación por oxidación fotoquímica ocurra, la molécula contaminante ha de tener una capacidad de absorber fotones mínima como para poder romper sus enlaces moleculares, no obstante, esta característica puede cambiar si se encuentra disuelta en agua y más aún ante la presencia de catalizadores.

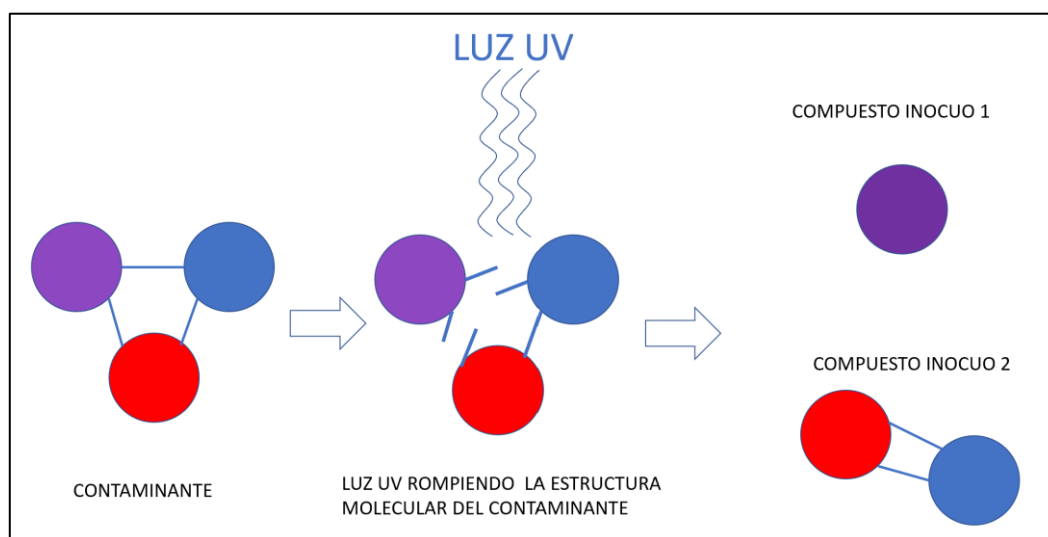


Figura 2-4: Esquema de la reacción de fotólisis

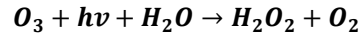
2.2.3.3 Combinación UV/Ozono

La radiación directa de luz ultravioleta sobre compuestos contaminantes para degradarlos es eficaz, sobre todo cuando estos últimos absorben la radiación. La realidad es que la absorbancia de muchos contaminantes considerados persistentes es baja lo cual provoca resultados insatisfactorios. Por esa razón esta tecnología se suele combinar con la acción del ozono, la acción de peróxido o ambos. Tanto el ozono como el peróxido de hidrogeno absorben la radiación ultravioleta para formar radicales hidroxilos.

En realidad, gracias a la absorbancia del ozono en agua se puede generar tanto el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como radical hidroxilo ($HO \cdot$) por lo que en última instancia tenemos una combinación de UV-C con peróxido de hidrogeno y UV-C con ozono. Una de las ventajas de este proceso es que el ozono tiene mayor capacidad de absorber luz UV-C que el peróxido de hidrogeno, lo cual significa que este proceso se podría emplear para depurar aguas con gran coeficiente de absorción UV-Vis

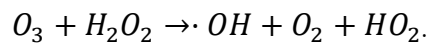
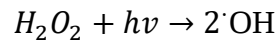
(Ultravioleta Visible). Afortunadamente la eficiencia de la esta combinación debería ser mayor que la Ozonización o la Fotólisis directa. A continuación, desarrollaremos esta idea en forma en la Ecuación 2 para mayor comprensión:

La irradiación de UV sobre el ozono produce peróxido de hidrogeno,



Ecuación 2: Reacción inicial Ozono, Luz UV, y H₂O

El peróxido a su vez reacciona con el ozono y absorbe la luz UV quedando de la siguiente manera



Los procesos de combinación de luz UV-C con ozono han demostrado ser muy adecuados a escala laboratorio para la descontaminación de aguas subterráneas, por esa razón en este trabajo trataremos de descontaminar agua con los fertilizantes presentes en ese tipo de aguas como lo son el Tiacloprid y Acetamiprid.[21]

3 DESARROLLO DEL TFG

Este apartado tratará sobre cómo hemos desarrollado los experimentos para descontaminar agua contaminada con los pesticidas Acetamiprid y Tiacloprid. Durante esta fase vamos a informar sobre el material y disoluciones con las que hemos trabajado, tras esto se describirán los 4 experimentos de elegidos para estudiar los efectos oxidantes de los distintos tratamientos sobre los contaminantes. En el primero se hizo una Fotólisis directa, en el segundo se hizo una ozonización directa, en el tercero la combinación de los anteriores y en el cuarto se añadió, a la combinación del ozono y la radiación UV, persulfato de sodio como tercer elemento oxidante.

3.1 Materiales y métodos

3.1.1 Disoluciones y reactivos

Para observar los efectos de los diferentes tratamientos sobre agua contaminada se experimentó sobre una misma disolución que contenía los fertilizantes Acetamiprid y Tiacloprid con una concentración de 0,2 mM, agua desionizada y ácido sulfúrico para facilitar el proceso de degradación. Con el fin de facilitar el transporte de disolución se decidió hacer una disolución de stock con el doble de la concentración que se iba a tratar, reduciendo de esa manera el volumen a la mitad. Cuando el experimento fuera a tener lugar se tomaría la cantidad necesaria y se diluiría hasta tener la concentración deseada.

Para calcular las cantidades de sustancia comercial necesaria para dicha concentración utilizamos la Ecuación 3.

$$\text{Cantidad de sustancia (mg)} = [M](mM) * V(L) * PM\left(\frac{mg}{mmol}\right) * C(\%)$$

Ecuación 3: Cantidad de sustancia para una concentración deseada

En la Ecuación 3, la [M] sería la concentración molar deseada en la disolución, la V el volumen total de disolución, el PM representa el peso molecular de la sustancia y finalmente la C es la concentración del compuesto en el producto comercial.

3.1.1.1 Acetamiprid

El Acetamiprid se consiguió a partir del pesticida comercial EPIK (Sipcam Iberia SL, Valencia) que tiene un 20% de porcentaje de peso de Acetamiprid. Debido a que esta sustancia es, en un principio, sólida hubo de pesar la cantidad exacta con una balanza analítica para conseguir 0,4mM de concentración de Acetamiprid en 19L. Para saber qué cantidad debíamos pesar se utilizó la Ecuación 3.

3.1.1.2 Tiacloprid

En el caso del Tiacloprid, obtuvimos dicha sustancia a partir del fertilizante comercial CALYPSO (Bayer AG, Leverkusen, Alemania) que tiene un 48 % de peso de soluto por volumen de disolución. Como este producto comercial se encuentra en estado líquido se tomó el volumen preciso para su disolución. Para saber el volumen de sustancia a diluir utilizamos la Ecuación 3:

3.1.1.3 Ácido Sulfúrico

Puesto que la mayoría de los pesticidas presentan un medio ácido y que en el proceso de degradación de pesticidas es habitual usar ácidos, se añadió a la disolución de stock 20 mM de ácido sulfúrico.

3.1.1.4 Persulfato de sodio

El Persulfato de Sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) se utilizó en uno de los experimentos como tercer elemento oxidante para degradar ambos pesticidas. En este caso se utilizó el producto comercial de la marca Panreac Química SLU (Barcelona). Para ello se añadió directamente como sólido a la disolución de 6L contaminada por pesticidas hasta tener una concentración de 2mM. Dicho producto se encuentra de forma sólida por lo cual se tuvo que pesar en una balanza analítica la cantidad exacta calculada con la Ecuación 3.

3.1.1.5 Resumen disoluciones

A continuación, podemos constatar la Tabla 3-1 resumen de los distintos componentes utilizados en los experimentos.

Compuesto	Concentración [mM]	Concentración comercial (%)	Peso Molecular (mg/mmol)	Volumen disolución (L)	Cantidad (mg)
Acetamiprid	0,4mM	20%	222,67 mg/mol	19L	8461,46 mg
Tiacloprid	0,4mM	48%	252,75 mg/mmol	19L	4001,875 mg
Ácido sulfúrico	20mM	95%	98,07 mg/mmol	19L	39228 mg
Persulfato de Sodio	2mM	100%	238,09 mg/mmol	6L	2857,08 mg

Tabla 3-1: Resumen de datos de los compuestos utilizados

3.1.2 Material genérico de laboratorio

Para trabajar con la disolución y la toma de muestras se hizo uso del material general de laboratorio. Entre este se podían encontrar disoluciones estándar para la calibración del conductímetro y pHmetro, vasos de precipitado para medir cantidades de líquido, tubos de ensayo y pipetas de plástico de diferentes tamaños para tomar muestras y cubetas de cuarzo para poder medir la absorbancia de las muestras. A continuación, podemos ver una Figura 3-1 los materiales utilizados.



Figura 3-1: Material genérico de laboratorio

3.1.3 Materiales de la Planta piloto

3.1.3.1 Esterilizador UV

Para llevar a cabo los procesos fotoquímicos se utilizó el Esterilizador Ultravioleta de la Figura 3-2 de la marca Philips de 25 W. Dicho esterilizador consiste en un recipiente cilíndrico de acero inoxidable en el cual se introduce una lámpara UV alojada en una vaina de cuarzo para aislar la lámpara del agua a esterilizar. El recipiente cilíndrico de acero tiene además unos orificios para unirlos al sistema hidráulico que hace circular el agua por el recipiente. El hecho de que nuestros experimentos se basen en la recirculación del agua contaminada hace que este reactor fotoquímico sea idóneo para el trabajo.

El montaje y puesta en funcionamiento del esterilizador es sencillo;

1. Primero se introduce la vaina de cuarzo en la carcasa de acero de forma que sobresalga la misma porción de vaina por ambos lados.
2. Hecho esto se colocan las juntas de sellado y se enroscan los extremos de la carcasa hasta que queden bien prietas teniendo en consideración que la rosca hueca va en el lado en el que la vaina tiene el agujero.
3. Se monta la lámpara, se introduce en la carcasa de aceros y se cubre la rosca de la carcasa con el recubrimiento de goma.
4. Seguidos estos pasos solo faltaría conectarla a la red para que comenzara a funcionar
5. A mayores tendríamos que unir los tubos conductores de líquido con los orificios

Las medidas más relevantes del reactor son las de la Tabla 3-2:

Dimensiones	Valores
Longitud y diámetro del recipiente de acero	50,8/6,35 cm
Longitud y diámetro de la lampara	28/2,8 cm
Capacidad de agua que entra en el esterilizador	955 ml
Diámetro orificios de circulación de agua	1,27 cm

Tabla 3-2: Medidas del reactor UV

En cuanto a las características técnicas las podemos ver en la siguiente Tabla 3-3

Características	Valores
Potencia	25 W
Tipo de luz UV	C
Voltaje	220 V
Eficiencia de eliminación de Bacterias y Virus	99,9%
Temperaturas mín./ máx. de trabajo	-10/55 °C

Tabla 3-3: Características técnicas esterilizador UV



Figura 3-2: Conjunto esterilizador completo

3.1.3.2 Reactor de ozono

El reactor de ozono, mostrado en la

Figura 3-3, que utilizamos en los experimentos constaba de un transformador de potencia de la marca Masunn que proporcionaría al sistema el voltaje/corriente necesarios, una bomba de aire que alimentaría de oxígeno a la corona de descarga que es la que generaría ozono a partir de dicho oxígeno y finalmente un tubo de plástico para la conducción del gas hasta una piedra dosificadora de ozono que facilitaría el esparcimiento del gas en el agua y por lo tanto facilitando las correspondientes reacciones. El modo de ponerlo en funcionamiento es simplemente enchufándolo a una toma de corriente. En ese momento empezaría a emitir gas, por ello se recomienda que antes de enchufarlo asegurarse de que la habitación está ventilada debido a que el ozono es toxico para los humanos.

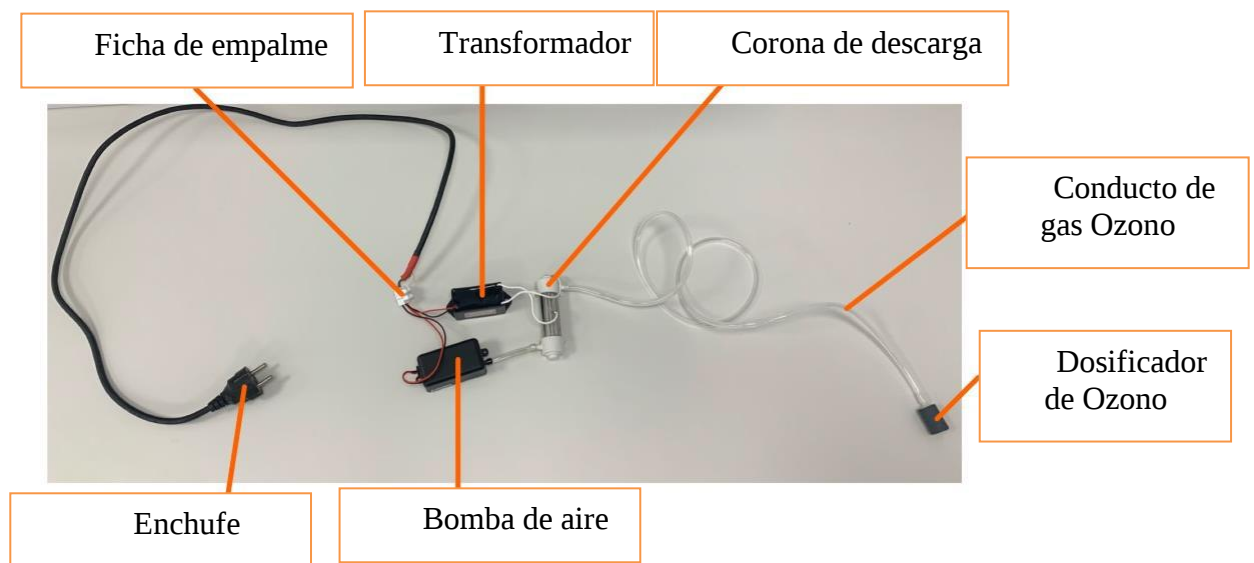


Figura 3-3: Generador de ozono (tomada de [21])

En la siguiente Tabla 3-4 podemos ver su ficha técnica.

Característica	Valor
Potencia	10 W
Voltaje de entrada	220 V
Frecuencia de trabajo	3 kHz
Frecuencia de entrada	50 Hz
Consumo de corriente	< 0.3 Amp
Capacidad de salida de ozono	500 mg/h

Tabla 3-4: Ficha técnica del generador de ozono

3.1.3.3 Bomba de agua

Puesto que la planta piloto necesitaba recircular agua se vio indispensable la adquisición de una bomba. Para ello se utilizó una bomba/filtro sumergible, mostrada en la Figura 3-4, para acuarios con caudal regulable que tendría como cometido hacer funcionar el circuito hidráulico. Este comenzaría en el tanque de agua, pasando por el esterilizador UV-C y terminando de nuevo en el tanque el agua. La bomba empieza a funcionar desde el momento que recibe corriente y se puede regular el caudal entre los valores de 200 y 50 L/hora.



Figura 3-4: Bomba de agua

3.1.3.4 Regleta

Esta regleta, mostrada en la Figura 3-5, con interruptores en cada toma de corriente tuvo un papel muy importante en el experimento ya que nos permitirá encender y apagar las distintas partes de la planta piloto sin tener que desenchufarlas y enchufarlas para el mismo fin. Aquí irán conectados tanto la bomba de agua como el reactor de ozono como el esterilizador UV.



Figura 3-5: Regleta

3.1.3.5 Envase

Este recipiente de plástico, de la Figura 3-6, fue el elegido como tanque de agua por las siguientes razones:

- 1) Ser transparente; esto nos permitirá observar mejor los cambios de color y comprobar el correcto funcionamiento de sistema
- 2) Estar hecho de una sola pieza; este hecho es útil para salvarnos de fugas de agua ya que a veces los tanques de agua constituidos de varias piezas tienen pérdidas entre las juntas de estas. No podíamos permitirnos ese riesgo pues durante los experimentos se dejó el sistema funcionando durante varias horas sin vigilancia al lado de enchufes y fuentes eléctricas.
- 3) Facilidad de manejo; entre experimentos hubo de vaciar y limpiar a conciencia el tanque en varias ocasiones y por esa razón el hecho de que no pesara en exceso aun relleno de agua y que tuviera hendiduras para transportarlo a mano hizo más fácil y seguro todo el proceso
- 4) Volumen y forma adecuados; se necesitaba un recipiente que tuviera la capacidad de alojar cómodamente el volumen de disolución (6 L) y al mismo tiempo tener sumergida con varios centímetros de profundidad la bomba de agua para hacerla trabajar con más presión inicial y por consiguiente facilitando su correcto funcionamiento.



Figura 3-6: Envase de plástico

3.1.4 Medidores

3.1.4.1 Espectrómetro UV/Vis LAMBDA XLS/XLS+

La espectrometría UV/Vis es una técnica analítica que mide cuantas longitudes de onda de luz UV o Visible son absorbidas por una muestra en comparación con otra de referencia. En nuestro caso pusimos como referencia o blanco agua desionizada y las muestras a comparar eran las que íbamos sacando en los diferentes instantes del experimento. Esto se hizo para ver como la muestra contaminada se iba pareciendo cada vez más al agua no contaminada. Para ello hicimos muestreos de onda simple con una longitud de onda de 244 nm ya que es el valor que se encuentra entre la longitud de onda que absorbe el Acetamidrid (242 nm) y el Tiacloprid (246 nm).

El espectrómetro que utilizamos nos proporcionaba valores de entre 0 y 2,5 y como las muestras iniciales nos daban siempre 2,5 se decidió disolver a un cuarto las muestras antes de meterlas en el espectrómetro. De esa manera nos dieron valores iniciales menores a 2,5.

El Espectrómetro UV/Vis que utilizamos fue el LAMBDA XLS/XLS+ de la marca PerkinElmer que podemos ver en Figura 3-7, nos sirvió para medir la absorbancia de luz UV/Vis que tenían nuestras muestras de manera precisa ya que tiene una resolución de 0,001 de absorbancia.



Figura 3-7: Espectrómetro

3.1.4.2 Sensor de conductividad y pH METTLER TOLEDO

Este sensor puede medir el grado de acidez y la conductividad de una disolución de manera simultanea y precisa. Para ello se calibraron los sensores en disoluciones estandar antes de cada experimento y se sumergieron en el tanque de agua para una medición instantanea. Su resolución en conductividad es de 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y en grado de acidez 0,01 pH. El rango de temperaturas entre las cuales trabaja es 0 a 100 $^{\circ}\text{C}$ lo cual es adecuado para nuestros experimentos. Ademas del Mettler Toledo, mostrado en la Figura 3-8, usamos un medidor de ph digital de bolsillo para realizar comprobaciones a la hora de la calibración.



Figura 3-8: Medidor de pH y de Conductividad

3.1.4.3 Analizador COT Multi N/C 3100

El Carbono Orgánico Total (COT) o (TOC) pues en inglés es *Total Organic Carbon*, en una muestra es la cantidad de carbono en un compuesto orgánico. Este parámetro se usa frecuentemente como indicador de la calidad del agua y se mide a partir de la cantidad de dióxido de carbono (CO₂) generado al oxidar materia orgánica. Para su análisis, lo más frecuente es medir el Carbono Total (CT) presente en una muestra y tras esto se mediría el Carbono Inorgánico Total (CIT)[23]. Una vez obtenidos ambos parámetros se haría la diferencia entre estos y con ello se obtendría el COT, como podemos apreciar en la Ecuación 4.

$$\text{Carbono Orgánico Total} = \text{Carbono Total} - \text{Carbono Inorgánico Total}$$

Ecuación 4: Carbono Orgánico Total

Con los procesos de degradación se busca reducir al máximo el valor del COT pues representaría que se han degradado los compuestos de carbono hasta convertirse en dióxido de carbono o bicarbonato o ácido carbónico. Compuestos que no son contaminantes.

El COT se determinó en el CACTI (Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación) de la Universidad de Vigo. El instrumento utilizado para determinar dichos parámetros fue el Analizador de TOC multi N/C 3100 de Analytikjena, que podemos apreciar en la Figura 3-9. Este analizador determina el CT mediante un detector NDIR (detector de infrarrojo no dispersivo) basándose en la descomposición termo catalítica de la muestra que transforma todo el carbono en CO₂. Para determinar el TIC se hizo una inyección directa de la muestra en medio ácido y con un NDIR se determinó el CO₂ generado.



Figura 3-9: Analizador COT Multi N/C 3100

3.1.4.4 Equipo de Cromatografía Líquida de Alta Precisión (HPLC)

La técnica de la Cromatografía Líquida de Alta Precisión (HPLC) es utilizada para separar componentes de una mezcla y poder medir sus respectivas concentraciones. En nuestro caso esta técnica es necesaria ya que nos interesa saber cuan degradados están el Acetamiprid y el Tiacloprid en las distintas fases del proceso. Su funcionamiento se basa en hacer reaccionar los distintos componentes en

diferentes puntos del proceso para poder separarlos. Para ello se establecen dos fases: una móvil y una estacionaria. La fase móvil es una disolución que tiene un flujo constante a través de la fase estacionaria que tiene otras características químicas. La muestra analizar es introducida en pequeñas cantidades en la fase móvil y cuando pasa por la fase estacionaria los distintos componentes quedan retenidos en distintos puntos de esta dependiendo de la composición de la fase estacionaria, la móvil, la presión de la bomba, temperatura y por su puesto la naturaleza del compuesto. El tiempo que tarda un compuesto para ser elido de la columna se denomina tiempo de retención[24].

En nuestro caso empleamos una fase móvil con un 60% de H_3PO_4 (0,01 %), un 20 % de acetonitrilo y un 20 % de metanol y con un caudal constante de 1,2 mL al minuto. La cantidad de muestra introducida en la fase móvil fue de 5 μL . La fase estacionaria se mantuvo constantemente a una temperatura de 25°C. El análisis se hizo con el mismo solvente, es decir, en modo isocrático. La elución de los pesticidas se midió dos longitudes de onda diferentes, una para el Acetamiprid que fue de 246 nm y otra para el Tiacloprid que fue de 242 nm.

Como instrumento para la determinación de las concentraciones de los pesticidas por HPLC se utilizó un equipo de Agilent Technologies, modelo Chromatograph 1260 Infinity II equipado con un detector UV-Vis, como muestra la Figura 3-10. Dicho equipo dispone de una columna de separación poroshell 120 EC-C18 de Agilent Technologies. Dicho equipo lo podemos ver en la siguiente Figura 3-11.



**Figura 3-10: Equipo de
HPLC**

3.2 Metodología de los experimentos

En anteriores trabajos dirigidos en la Uvigo, se trató de degradar los pesticidas Acetamiprid y Tiacloprid con procesos de oxidación similares a los de este trabajo haciendo uso de reactores sin recirculación de los efluentes. Posteriormente, en el TFG de Manuel Cervera Sáenz de Santa María dirigido por el CUD de Marín, se diseñó una planta piloto que funcionaba en régimen circular. A partir de las conclusiones sacadas en estas dos investigaciones se propuso degradar los pesticidas usando la planta piloto con régimen circular con vistas a poder instalar plantas piloto en buques de la Armada.

La metodología y planificación de los experimentos han sido diseñados por el Grupo BiotecnIA del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Vigo liderado por el catedrático Don Claudio Cameselle Fernández y la Investigadora Susana Gouveia, ambos codirectores de este trabajo.

3.2.1 Planificación de los experimentos

Para analizar la degradación de los pesticidas con las diferentes técnicas se hicieron cuatro experimentos de veinticuatro horas cada uno.

A continuación, pasaremos a describir resumidamente cada uno de ellos.

- 1) Fotólisis directa (luz UV-C); en el primer experimento tratamos la disolución contaminada solo con la luz UV durante las 24 h.
- 2) Ozonización directa; en el segundo experimento tratamos el agua solo con el gas ozono durante las 24 h.
- 3) Combinación luz UV-C/ O₃; en el tercer experimento tratamos el agua con luz UV y con gas ozono simultáneamente durante las 24 h.
- 4) Combinación luz UV/O₃ + Persulfato de Sodio; en el cuarto experimento tratamos el agua con la luz UV, el gas ozono, y con Persulfato de Sodio que se disolvió antes de empezar el experimento de 24 h.

Las variables que se analizaron de las muestras tomadas fueron:

- 1) Conductividad en la disolución medida en micro Siemens/cm: Esta variable se midió metiendo el conductímetro directamente en la disolución. Se calibró antes de cada experimento con disoluciones estándar.
- 2) Grado de acidez de la disolución (pH): esta variable se midió tanto con el medidor de pH ATC como con el Meter Toledo para corroborar los resultados en caso de que resultaran extraños
- 3) Absorbancia UV/Vis: Este parámetro se midió con el espectrómetro descrito anteriormente. Cabe destacar que, se utilizaron unos recipientes de cuarzo
- 4) COT presente en la disolución se midió a través del Analizado de TOC
- 5) La cantidad de Acetamiprid y Tiacloprid presente en la disolución se obtuvo a partir del equipo de HPLC

Los instantes en los cuales se tomaron muestras para saber los diferentes parámetros fueron en ellos tres primeros experimentos en los tiempos: 0 (muestra inicial), 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 8 h y finalmente a las 24 h.

En el cuarto experimento, cuando se combinaron la luz UV, ozono y Persulfato de Sodio se tomaron más muestras en los primeros instantes ya que se esperaba que la degradación tuviera mayor celeridad que en los anteriores procesos. En este experimento se tomaron muestras en los siguientes instantes: Tiempo 0 (muestra inicial), 15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 1 h y 30 min, 2 h, 2 h y 30 min, 3 h, 4 h, 6 h, 8 h, y 24 h.

3.2.2 Realización de los experimentos

3.2.2.1 Estado inicial

El ciclo de la planta piloto comienza con la salida de la bomba de agua que alimenta de efluente al esterilizador UV-C por uno de sus orificios. En el otro extremo del esterilizador se conectó otro tubo que devolvía el agua al tanque. Sumergido en el mismo tanque se colocó el extremo del reactor de ozono con su piedra dosificadora. Todos los elementos que necesitaban de corriente eléctrica (bomba de agua, esterilizador y generador de ozono) fueron conectados a la regleta con interruptores que a su vez estuvo conectada a la corriente de pared. Como se ha citado anteriormente, la justificación y el funcionamiento de la planta piloto se puede encontrar de manera detallada en el TFG de Manuel Cervera Sáenz de Santa María [21]. Todo esto se puede apreciar en la Figura 3-11: Estado inicial

A continuación, describiremos cómo llegar al estado inicial de los cuatro experimentos:

- 1) En el envase de plástico mezclaron 3 L de agua desionizada y 3 L de la disolución de stock como podemos ver en la Figura 3-11. Esto se hizo para diluir a la mitad las concentraciones de la disolución de stock ya que esta última tenía el doble de la deseada para los experimentos. Hecha la mezcla obtuvimos una disolución de 6 L de volumen con las siguientes concentraciones de la Tabla 3-5:

Compuesto	Concentración Inicial
Acetamiprid	0,2 mM
Tiacloprid	0,2 mM
Ácido sulfúrico	10 mM

Tabla 3-5: Concentraciones iniciales

- 2) Se tomaron muestras para saber los parámetros iniciales. Los valores de los parámetros iniciales se mostrarán más en detalle en la explicación de cada experimento.
- 3) Se enciende el interruptor que alimenta la bomba de agua y se deja funcionar durante 3 minutos antes de empezar con cualquier experimento. Esto se hace porque es lo que tardaba la bomba en calentar el motor y funcionar de manera uniforme. Durante los experimentos se llevó la pestaña que regulaba el caudal de la bomba hasta aproximadamente la mitad. Se media el caudal y se regulaba la pestaña hasta conseguir un caudal de aproximadamente 100 L /h.

En la siguiente Figura 3-11 podemos visualizar como quedaría la planta piloto en el Estado inicial. Cabe destacar que el extremo del generador de ozono se puso expresamente en la entrada de la bomba para facilitar que el ozono recién disuelto entrara en el esterilizador lo más rápido posible. Otro detalle es que se colocó el tubo que devolvía el efluente tratado en el esterilizador en la otra parte del tanque para facilitar la mezcla homogénea de la disolución.

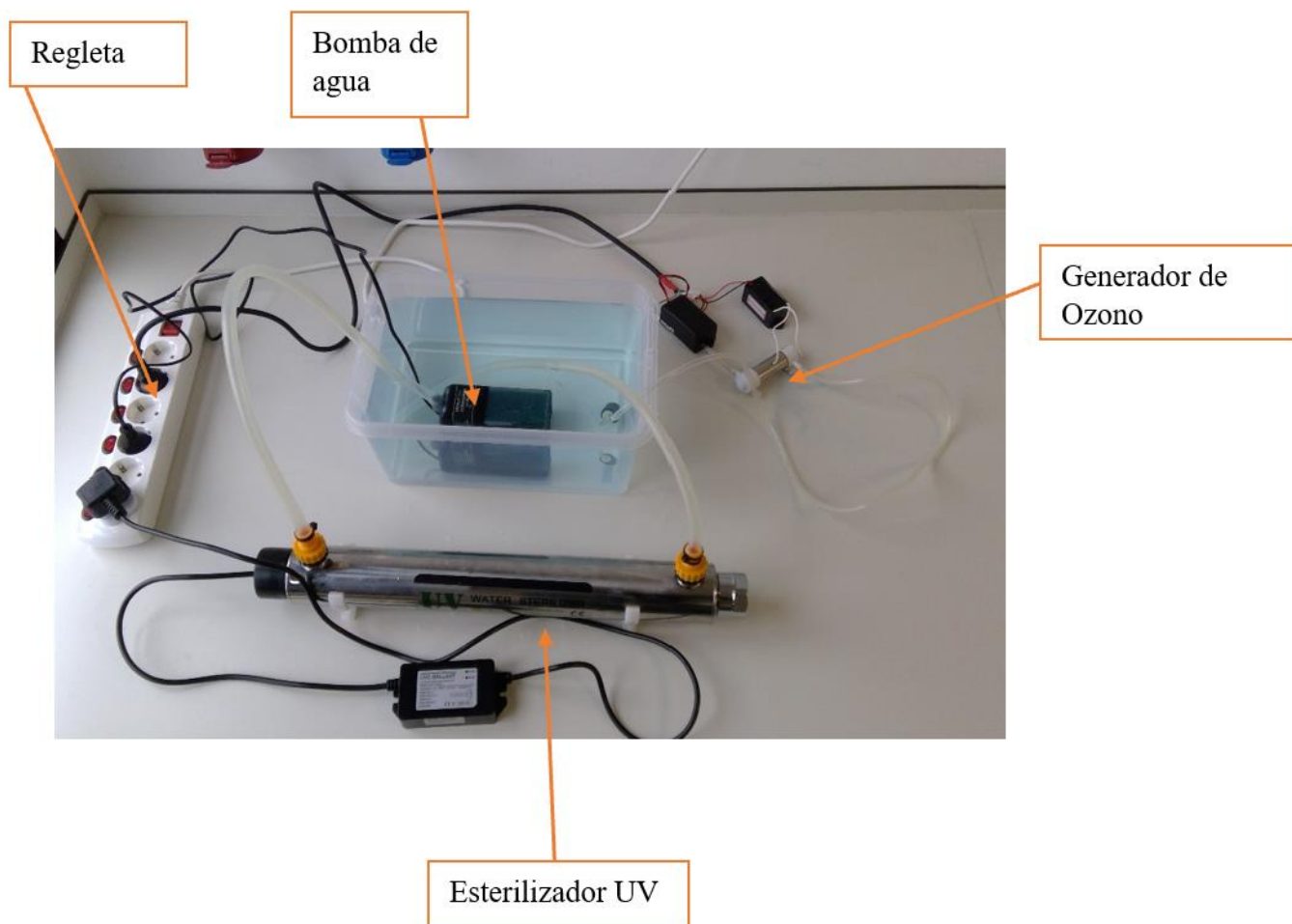


Figura 3-11: Estado inicial

3.2.2.2 Experimento 1: Fotólisis directa (UV-C)

En el primer experimento se hizo una fotólisis directa durante 24 horas para ver como reaccionaba el agua contaminada de Acetamiprid, Tiacloprid y de ácido sulfúrico. Una vez tomados los parámetros y encendida la bomba se procedió a encender el interruptor que alimentaba el esterilizador de UV-C. Con la activación de la lámpara empezó a contar el tiempo para tomar las muestras y observaciones.

Al terminar el tiempo (24 h) se apagaron los interruptores, se vació de agua contaminada el envase, los tubos, la bomba de agua, y el interior del esterilizador UV-C. Tras esto, se enjuagaron las partes con agua desionizada y por último se hizo funcionar el circuito durante 10 min con agua desionizada solo encendiendo la bomba de agua para limpiar el interior de la bomba, los filtros de la misma y las demás partes del sistema hidráulico.

3.2.2.3 Experimento 2: Ozonización directa

En el segundo experimento se hizo una ozonización directa para degradar ambos pesticidas. Para ello, una vez llegados al estado inicial solo tuvimos que encender el interruptor que alimentaba el reactor de ozono, empezar a contar el tiempo con un cronómetro y hacer las observaciones pertinentes

Al terminar las 24 h se realizó el mismo procedimiento para limpiar las partes del circuito que el en el primer experimento.

3.2.2.4 Experimento 3: Combinación O₃/UV-C

Para el tercer experimento se trató el agua con el gas ozono y la luz UV-C esperando que la degradación tanto del Acetamiprid como del Tiacloprid fuera mayor que en el de los dos experimentos anteriores. Para ello una vez llegados al estado inicial se activaron los interruptores que alimentaban al generador de ozono y el esterilizador UV-C. Se empezó a contar el tiempo, se comenzaron a realizar observaciones y se tomaron las muestras en los instantes correspondientes

3.2.2.4 Experimento 4: Combinación O₃/UV-C + Na₂S₂O₈

Para el cuarto experimento se siguió exactamente el mismo procedimiento que el en tercero, con la salvedad de que antes de encender el reactor de ozono y el esterilizador UV-C, se añadieron los 2,858 g de Persulfato de Sodio a la disolución final, se removió el agua para facilitar la disolución y se activó la bomba de agua con el mismo fin.

4 RESULTADOS

En este apartado plasmaremos los datos de las mediciones durante los distintos experimentos, así como las distintas observaciones que se han ido apuntando. Primeramente, expondremos los resultados de cada experimento por separado y seguido realizaremos una comparación entre los parámetros de dichos experimentos para poder analizar mejor que experimentos dieron los mejores resultados y facilitar así la llegada de conclusiones. Para facilitar la comprensión de los resultados en este apartado se han representado mediante gráficas, y en el Anexo I: Resultados Numéricos Experimentos se han expuesto los valores numéricos de los resultados. A continuación, se muestra en la Figura 4-1 un resumen visual de los resultados de los distintos tratamientos. A primera vista podemos constatar que la decoloración completa ocurre cuando se trata el agua con ozono.

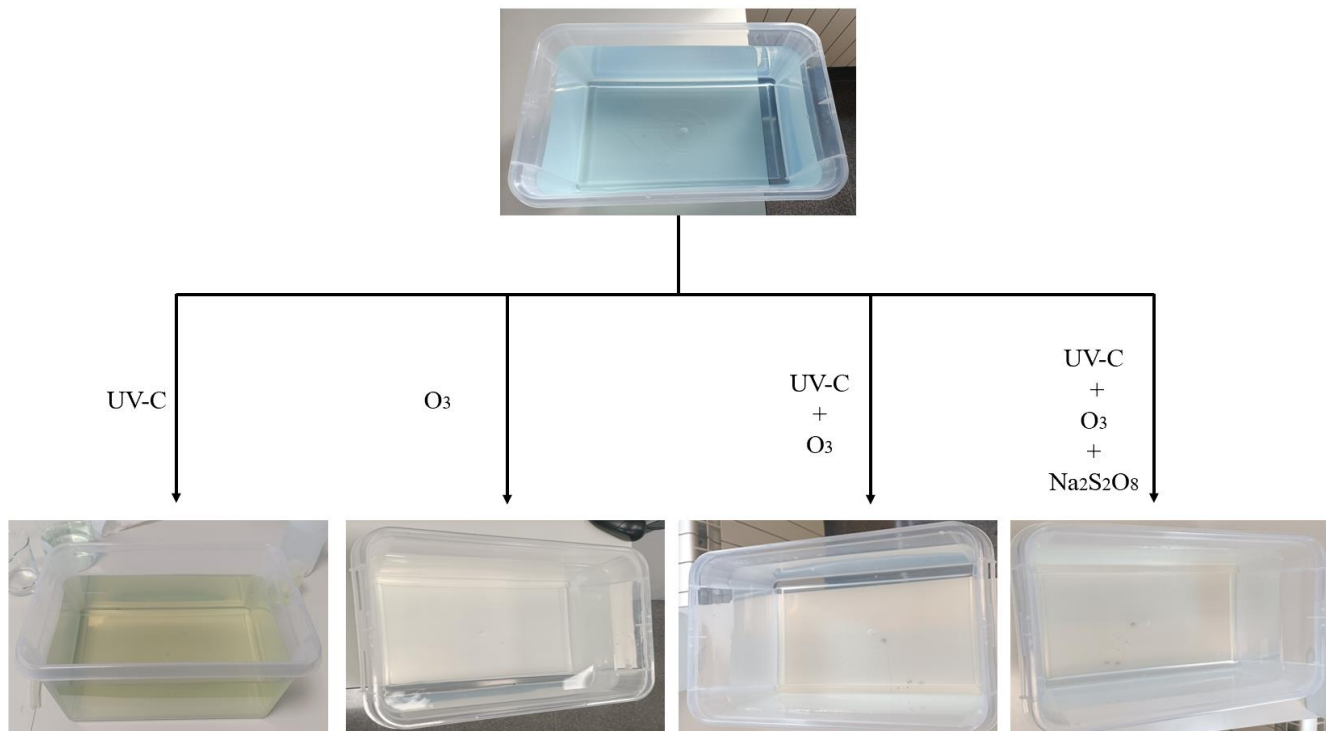


Figura 4-1: Esquema resumen de los resultados de los experimentos

4.1 Resultados Experimento 1: Fotólisis directa

4.1.1 Evolución de la coloración

En este experimento obtuvimos la evolución esperada de los parámetros medidos. Además, se observó cómo, durante el proceso el agua contaminada pasó de ser azul claro a tener un color verdoso para terminar siendo de un color más amarillento como podemos observar en la Figura 4-2. Esto se debe a los cambios de la composición química de los compuestos presentes en el agua.



Figura 4-2: Disolución contaminada tras el proceso de Fotólisis directa

4.1.2 Evolución de la Conductividad

En cuanto a la conductividad se puede constatar que decreció desde un valor de 664 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 509 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La evolución negativa de la conductividad de la disolución fue casi lineal, como podemos constatar en la Figura 4-3.

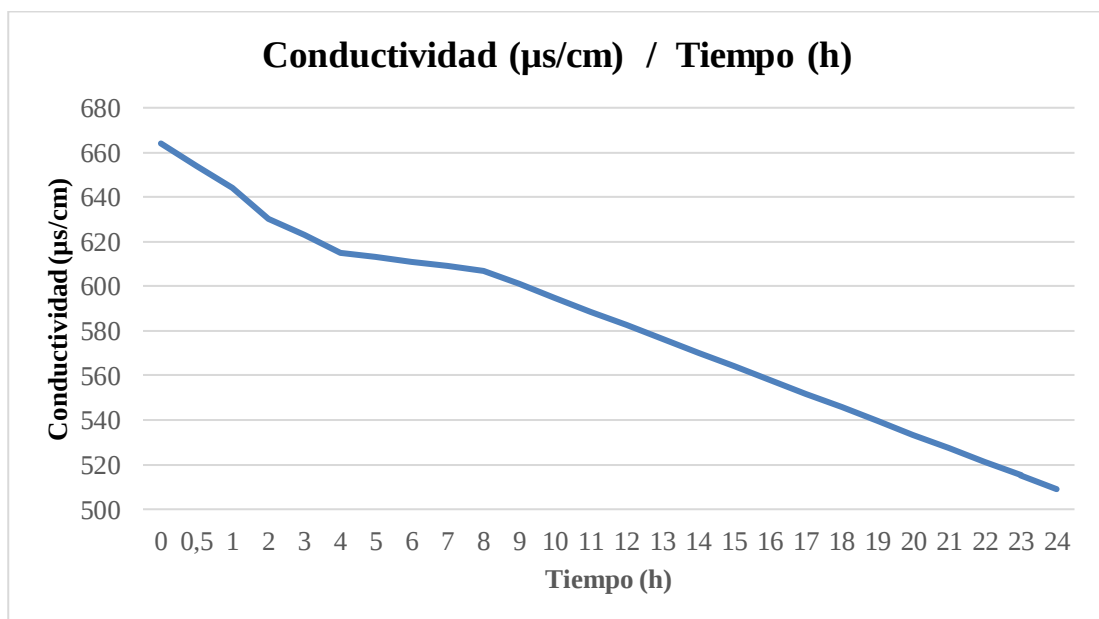


Figura 4-3: Evolución de la conductividad durante el proceso de Fotólisis directa

4.1.3 Evolución de la Absorbancia

En cuanto a la absorbancia podemos ver en la Figura 4-4 que decrece de una forma no lineal, se aprecian tres tramos claramente diferentes. En el primero (de 0 a 3 h) vemos como la absorbancia UV se redujo más lentamente que en el segundo tramo (de 3 a 8 h), en el cual se aceleró la caída de los valores. El tercer tramo (de 8 h a 24 h) decreció de manera más uniforme.

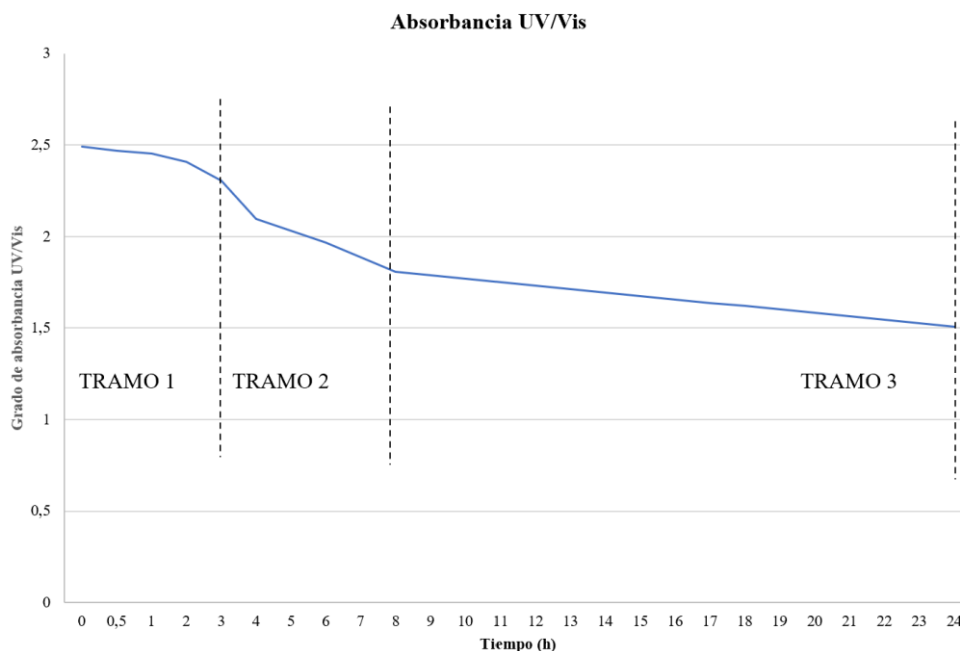


Figura 4-4: Evolución de la Absorbancia UV/Vis durante el proceso de Fotólisis directa

4.1.4 Evolución del grado de acidez

El grado de acidez a su vez también decreció. En este caso se pueden diferenciar dos claros tramos, en el primero (de 0 a 6 h) observamos una caída desde un nivel de 2,1 a 1,8; en el segundo tramo (de 6 a 24 h) se estabiliza y no varía la acidez. En la Figura 4-5 podemos observarlo.

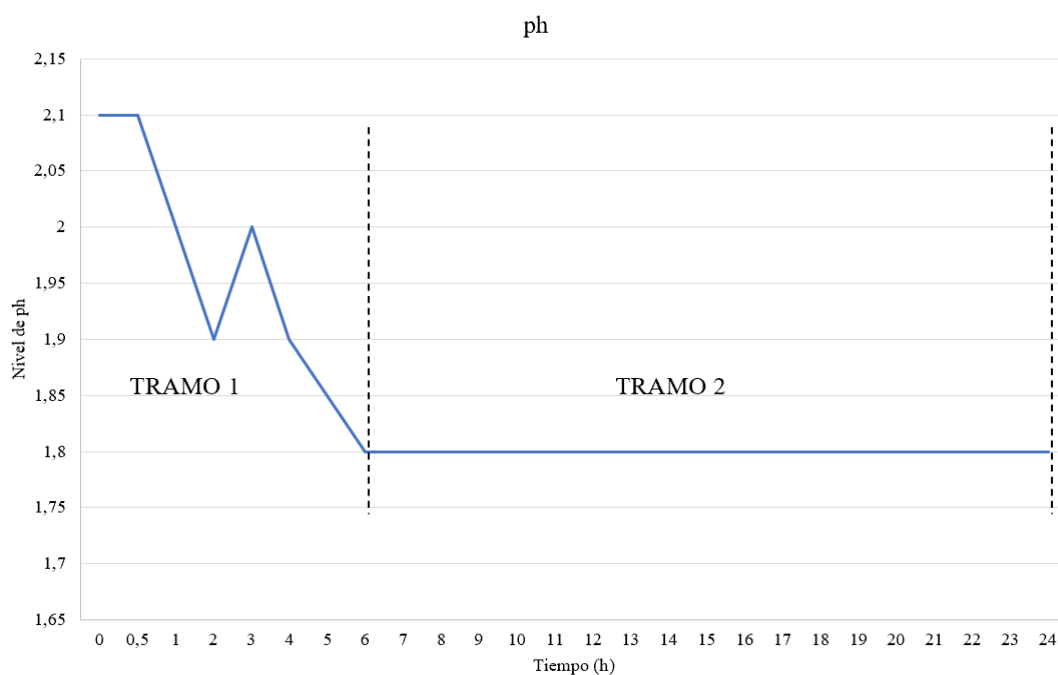


Figura 4-5: Evolución del pH durante el Exp 1

4.1.5 Análisis de pesticidas remanente por HPLC

Como hemos podido observar en los resultados de la absorbancia obtenidos por un espectrómetro aplicando una longitud de onda simple de 244 nm, es imposible discernir cuan degradados están los pesticidas por separado. Por esa razón se hizo uso de los equipos de HPLC que ofrecen unas respuestas en forma de cromatogramas con más información y precisión sobre cada uno de los pesticidas como se puede comprobar en el Anexo II: Cromatogramas por HPLC del Acetamiprid y del Thiacloprid. Los equipos de HPLC pueden calcular la concentración remanente del pesticida a partir del área debajo de los picos de los cromatogramas. Para discernir los picos de absorbancia de los pesticidas se sondeó la absorbancia de las muestras con siguientes longitudes de onda: 246 nm para el Acetamiprid y 242 nm para el Tiacloprid.

A continuación, se ilustrarán los resultados del primer experimento en forma de grafico de barras por sencillez y en el Anexo II se encuentran anexados los cromatogramas de cada pesticida y experimento para mayor detalle y comprensión de los resultados.

Como se puede ver en la figura En la Figura 4-6 se puede ver como la absorbancia del Acetamiprid y del Thiacloprid decrecen para las muestras analizadas a lo largo del tiempo de tratamiento. Esto demuestra que los pesticidas están siendo degradados en el proceso, en este caso con la radiación UV-C en el experimento 1. En la misma tabla se muestra que el Tiacloprid es completamente degradado en él, mientras que queda una concentración residual de Acetamiprid incluso a 24 h de tratamiento.

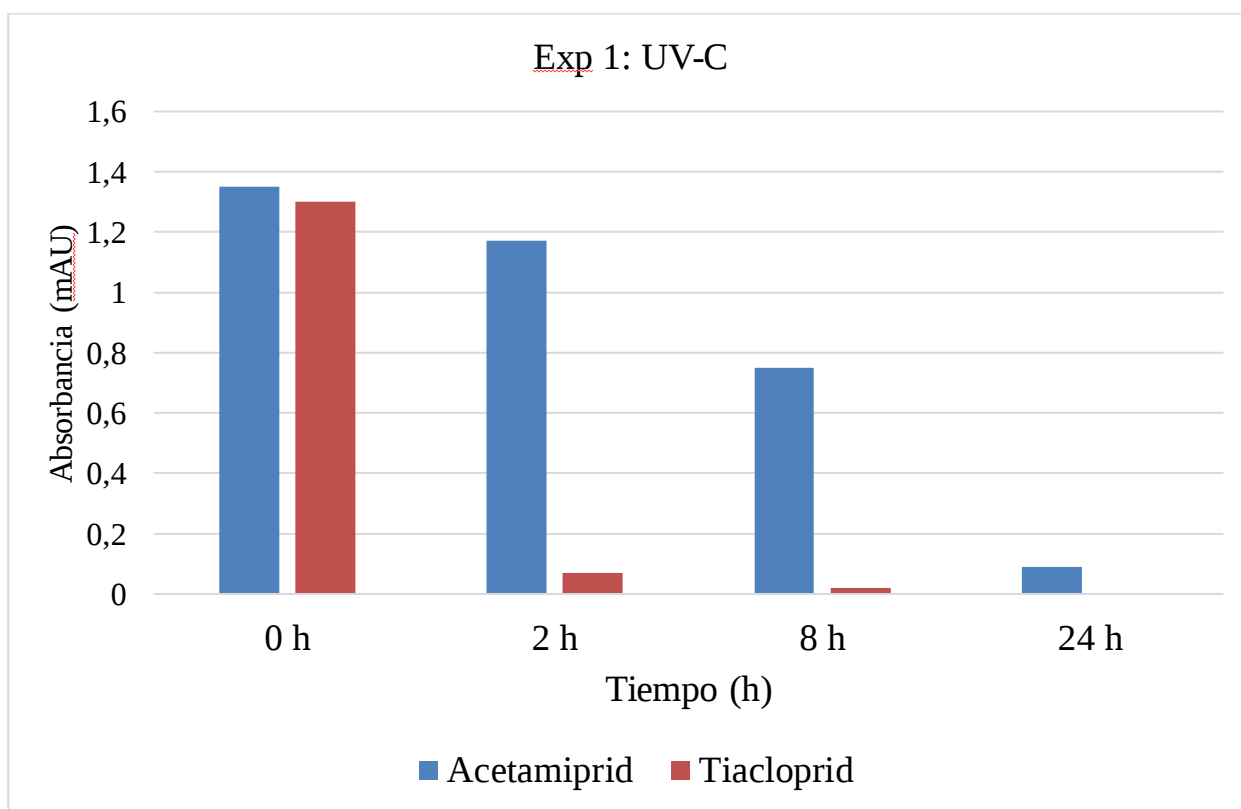


Figura 4-6: Evolución de la degradación de los pesticidas en Exp 1

4.1.5.1 Acetamiprid

Con este experimento se consiguió eliminar hasta el 99,8% del Acetamiprid. Como podemos observar en la Figura 4-7 en el eje de abscisas tenemos el cociente entre la concentración inicial y la remanente sacada gracias a los cromatogramas sacados por el equipo HPLC. El proceso de degradación fue predominantemente lineal descendiente.

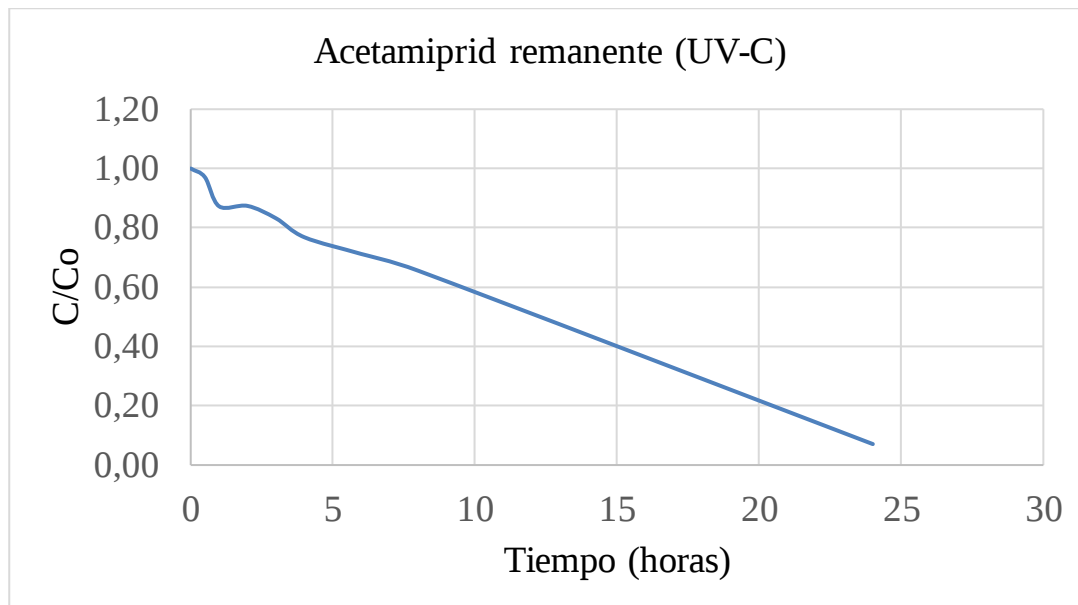


Figura 4-7: Acetamiprid remanente (UV-C)

4.1.5.2 Tiacloprid

Con este experimento se consiguió eliminar el 100 % del Tiacloprid, la mayor parte del proceso se llevó a cabo en las primeras 8 horas, como podemos ver en la Figura 4-8.

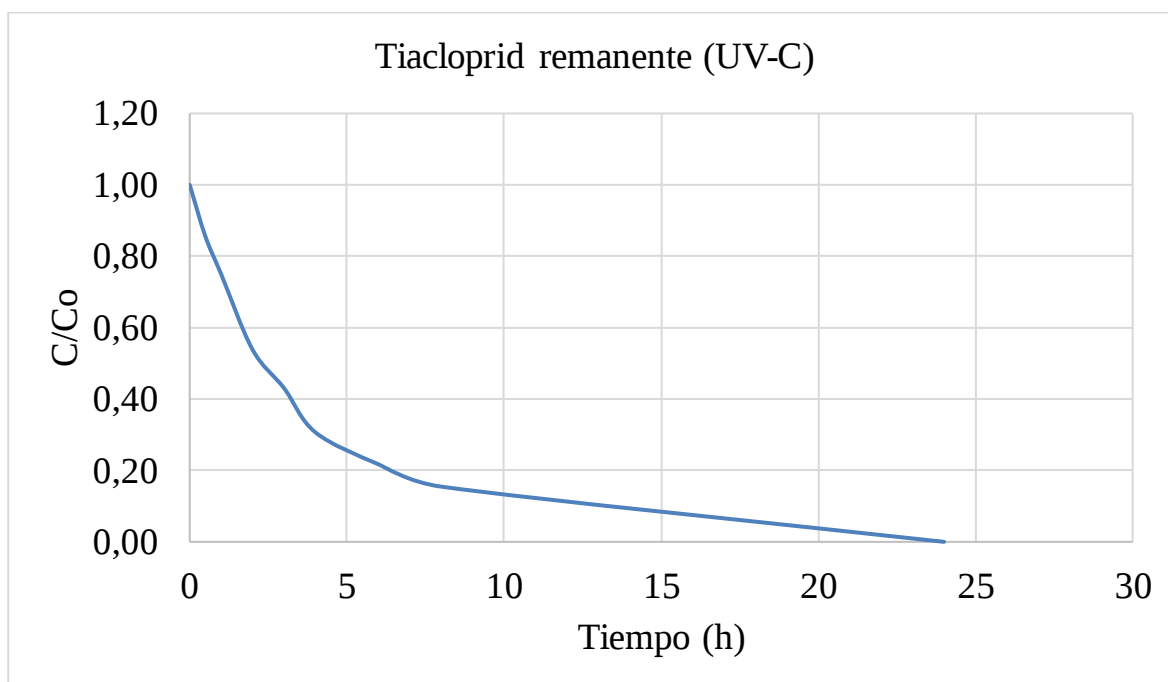


Figura 4-8: Tiacloprid remanente (UV-C)

4.2 Resultados Experimento 2: Ozonización directa

4.2.1 Evolución de la coloración

En el segundo experimento obtuvimos una respuesta rápida en cuanto a la coloración de la disolución. Con este tratamiento el agua se volvió completamente incolora y transparente, como se puede observar en la Figura 4-9.



Figura 4-9: Disolución contaminada tras el Exp. 2

4.2.2 Evolución de la Conductividad

Lo primero que podemos observar al leer los valores medidos es que el valor inicial ha cambiado de forma sustancial aun viniendo todo de la misma disolución de stock. Esto se puede deber a que el recipiente de la disolución es traslucido, lo cual permite pasar la luz solar residual de la habitación que ilumina el laboratorio. Dicha luz pudo haber afectado algunos parámetros de la disolución stock. La exposición a la luz de las disoluciones estándar destinadas a calibrar los medidores también pudo afectadarlas de igual manera. Por ello prestaremos más atención a como varían los parámetros que a los valores en si de los experimentos en cuanto a la conectividad se refiere.

En cuanto a la evolución de la conductividad podemos destacar tres tramos; en el primero (de 0 a 3 h el valor de la conductividad osciló alrededor de los 615 $\mu\text{S}/\text{cm}$, en el segundo tramo (de 3 a 8 h) el valor de la conductividad cayó de forma más acelerada desde un valor de 615 $\mu\text{S}/\text{cm}$ hasta uno de 601 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En el tercer tramo (de 8 a 24 h) cuando la evolución negativa tuvo menor gradiente decreciendo desde un valor de 601 $\mu\text{S}/\text{cm}$ hasta 595 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En la Figura 4-10 lo podemos apreciar.

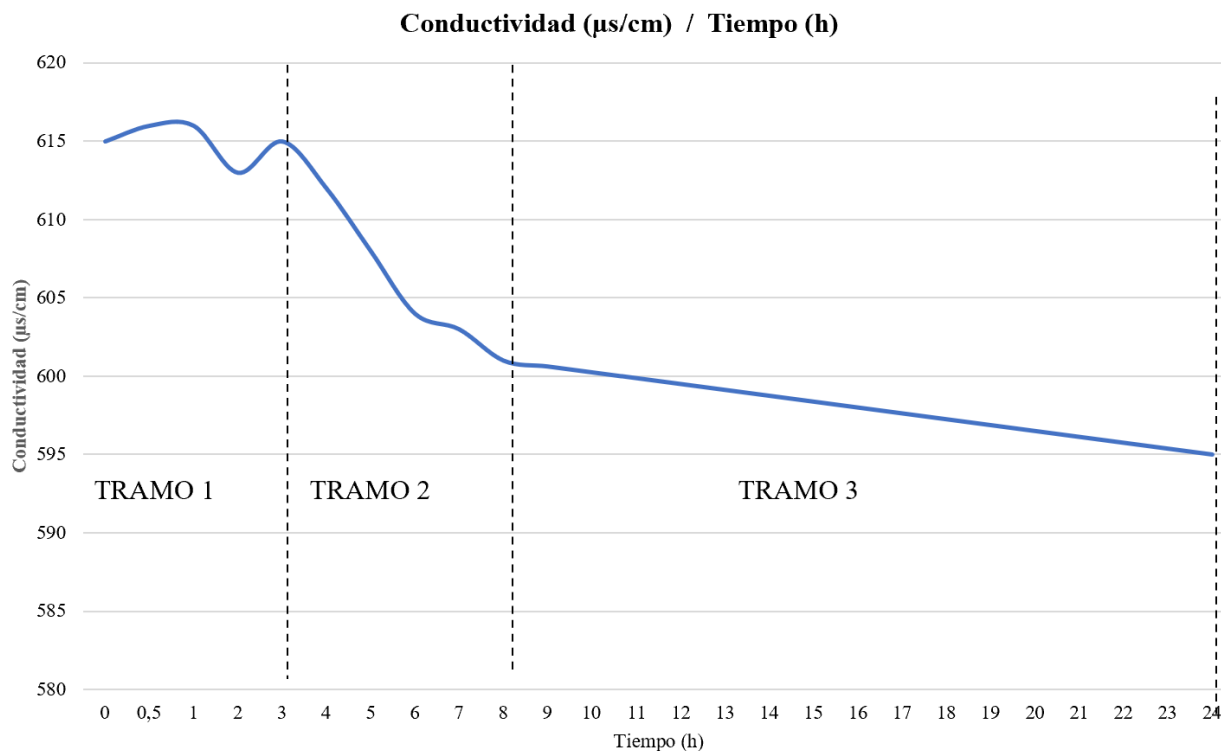


Figura 4-10: Evolución de la Conductividad durante el Exp 2

4.2.3 Evolución de la absorbancia

En el tratamiento con ozono percibimos que la absorbancia de UV/Vis de la disolución se redujo, pero no tanto como en el primer experimento. En la Figura 4-11 apreciamos dos tramos claramente; en el primero (de 0 a 8 h) vemos que el valor de la absorbancia oscila alrededor de los mismos valores y acaba decreciendo desde un valor de 2,5 hasta un valor de 2, en el segundo tramo (de 8 a 24 h) vemos como los valores se mantienen prácticamente iguales, alrededor de 2.

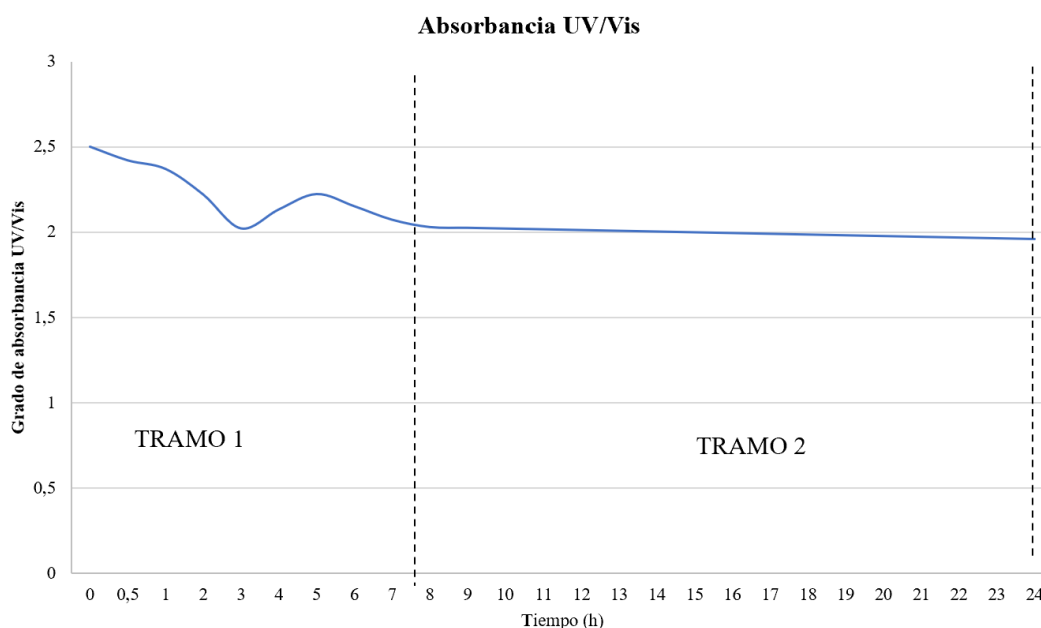


Figura 4-11: Evolución de la Absorbancia durante el Exp 2

4.2.4 Evolución de la acidez

El grado de acidez decreció prácticamente de forma lineal durante el tratamiento de ozono empezando con un valor de 2,1 y acabando con 1,5 pH. En la Figura 4-12 podemos ver dicha evolución.

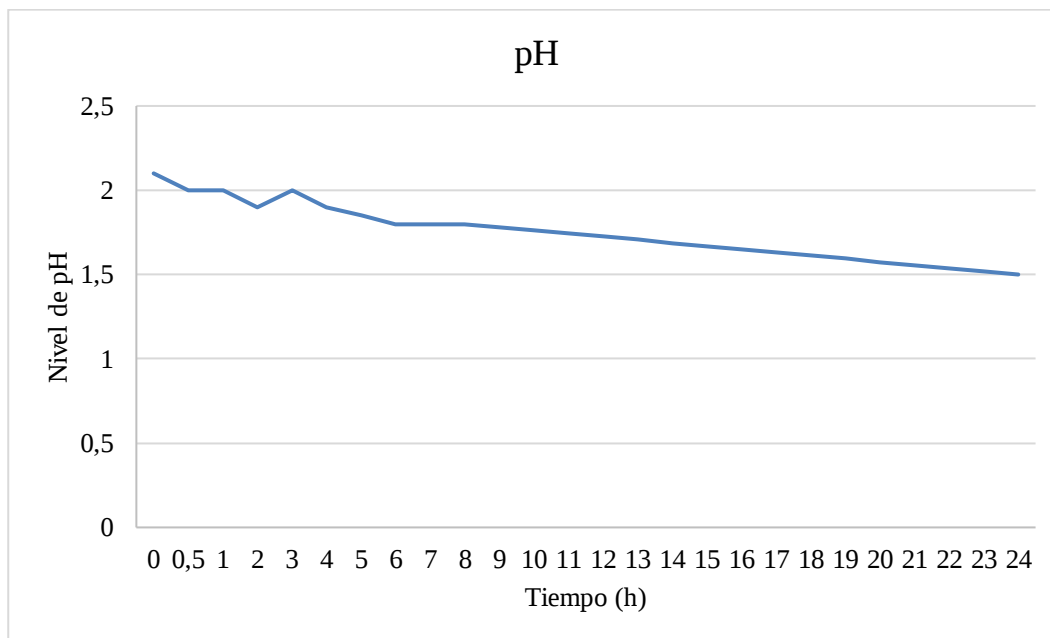


Figura 4-12: Evolución del pH durante el Exp 2

4.2.5 Evolución de la degradación de pesticidas

El equipo de HPLC nos mostró como este proceso no fue muy efectivo a la hora de eliminar los pesticidas. El Ozono casi no tiene efecto sobre el Acetamiprid, sin embargo, sobre el Tiacloprid sí que surte cierto efecto, pero está lejos de ser satisfactorio después de 24 h de tratamiento. Como se puede ver en la Figura 4-13

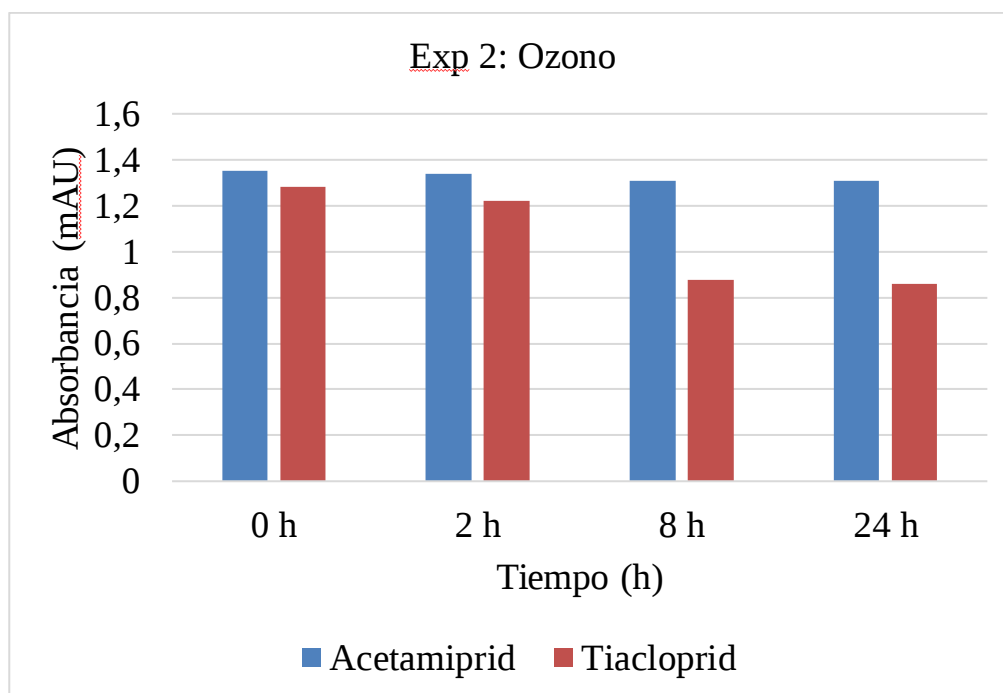


Figura 4-13: Evolución de la degradación de los pesticidas en Exp 2

4.2.5.1 Acetamiprid

Como podemos ver en la Figura 4-14, el Acetamiprid se ha visto muy poco afectado por la acción oxidante del Ozono ya que solo lo degradó un 2 % en 24 horas.

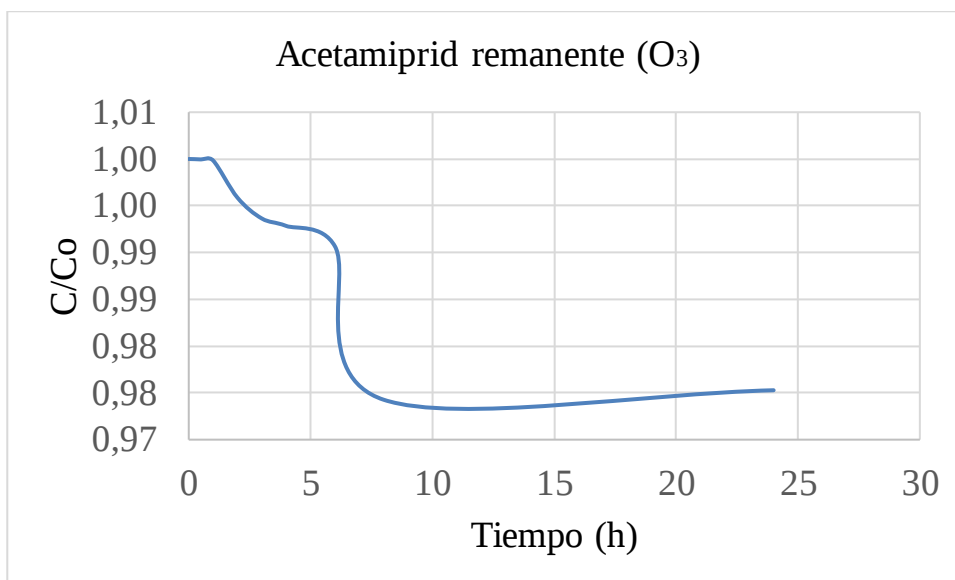


Figura 4-14: Acetamiprid remanente (O_3)

4.2.5.2 Tiacloprid

Como podemos constatar en la Figura 4-15, el Ozono degradó al Tiacloprid en mayor medida que al Acetamiprid, no obstante, solo lo redujo en un 28 %

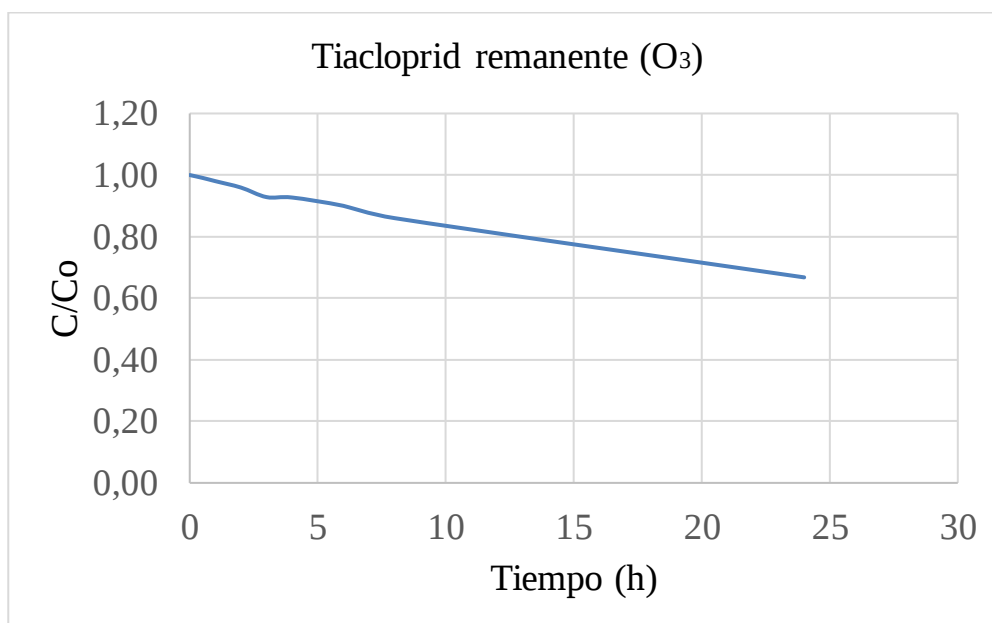


Figura 4-15: Tiacloprid remanente (O_3)

4.3 Resultados Experimento 3: Combinación O₃/UV

4.3.1 Evolucion de la coloración

La disolución tratada empezó azul claro y termino siendo incolora, aunque no con la misma transparencia que cuando se trató solamente con ozono. Esta vez el agua contaminada estaba ligeramente más turbia que en el tratamiento anterior, como se aprecia en la Figura 4-16.



Figura 4-16: Disolución contaminada tras tratamiento combinado de Luz UV y O₃

4.3.2 Evolución de la Conductividad

Como se puede observar en la Figura 4-17, en este tercer experimento la evolución de la conductividad ocurrió en dos tramos diferenciados. En el primero (de 0 a las 8 h) cayó en picado del valor 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ al 480 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En el segundo tramo (de 8 a 24 h) se mantuvo en el mismo valor casi exactamente lo cual es extraño. Se desconoce la causa de esta anomalía.

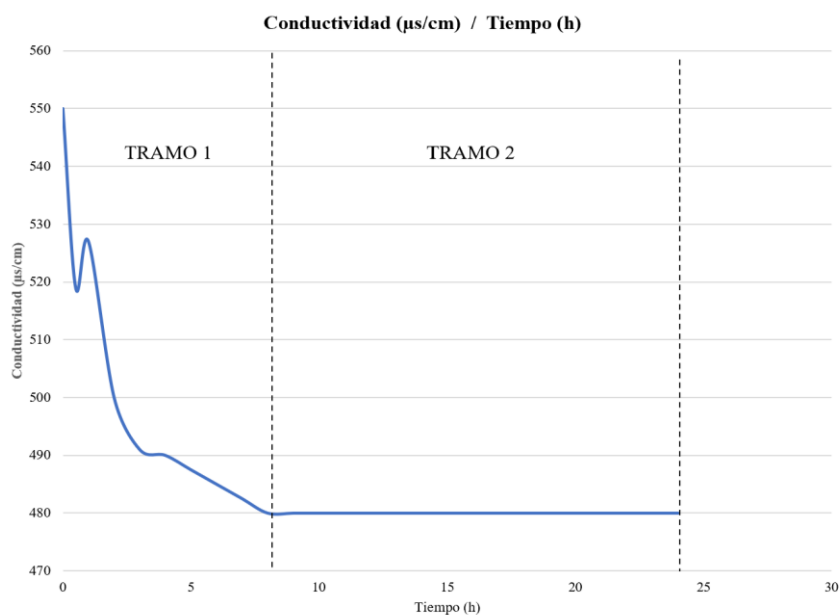


Figura 4-17: Evolución de la conductividad durante el Exp 3

4.3.3 Evolución de la absorbancia

En cuanto a la evolución de la absorbancia UV/Vis, Figura 4-18, del tercer experimento podemos ver como decrece casi linealmente durante todo el proceso desde el calor 2,278 hasta 0,668. Hasta el momento este es el experimento que más ha degradado el nivel de absorbancia con bastante diferencia a los anteriores

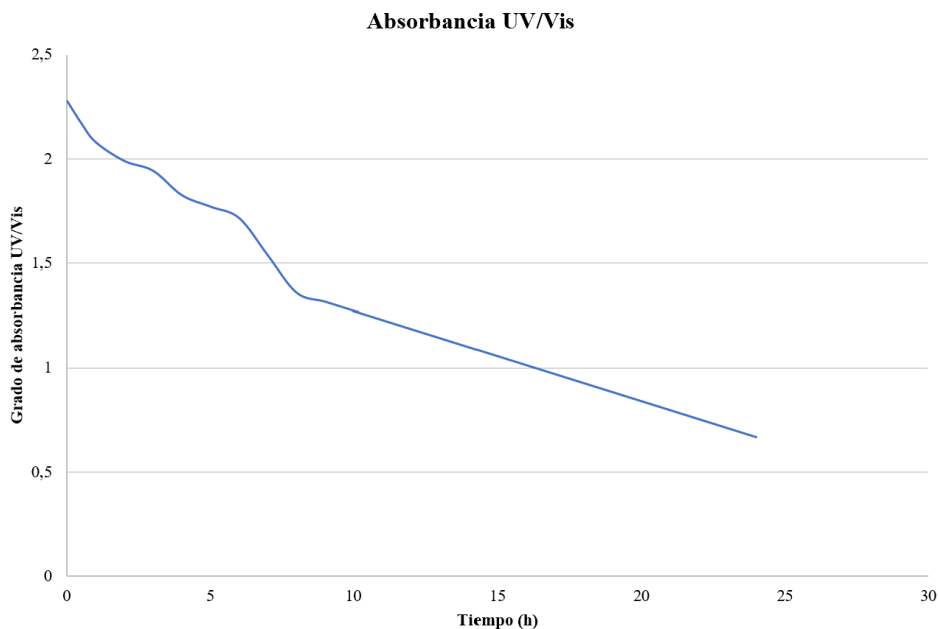


Figura 4-18: Evolución de la Absorbancia durante Exp 3

4.3.4 Evolución de la acidez

Como se muestra en la Figura 4-19, la evolución de los valores de la acidez durante el tercer experimento ocurrió en dos tramos claros. En el primer tramo (de 0 a 8 h) el nivel de acidez se reduce de 2,1 a 1,8. En el segundo tramo (de 8 a 24 h) este último valor permanece constante hasta el final.

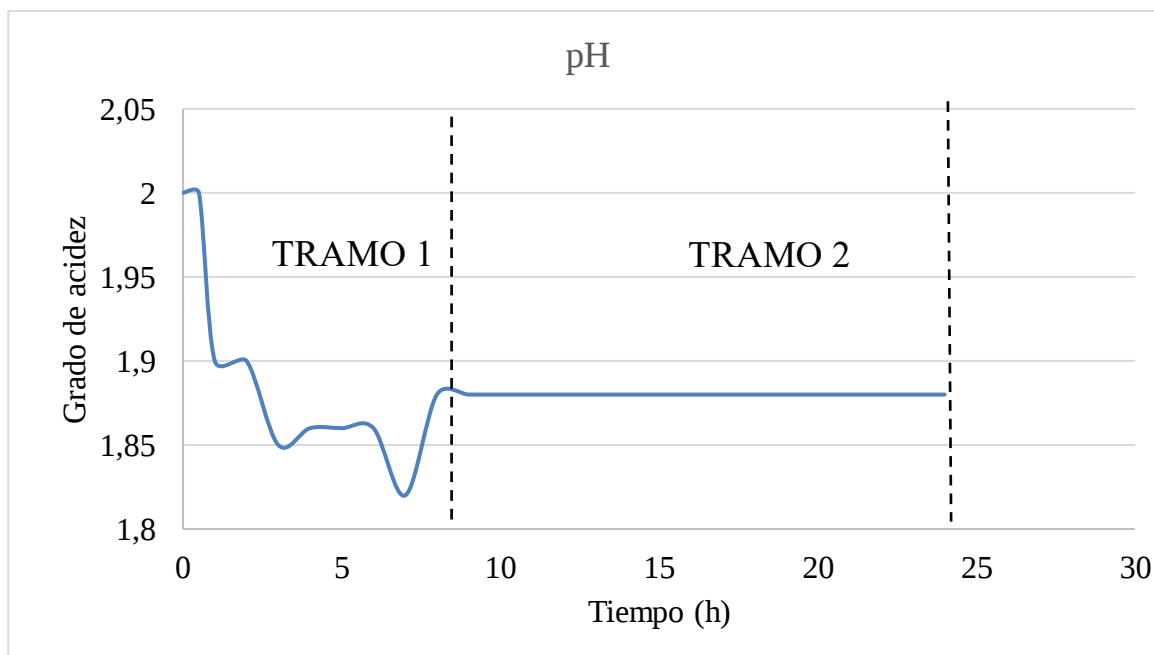


Figura 4-19: Evolución del pH durante Exp 3

4.3.5 Evolución de la degradación de pesticidas

En la Figura 4-20 podemos visualizar como la absorbancia del Acetamiprid y del Tiacloprid decaen linealmente y que este último pesticida llega a descomponerse por completo al contrario que el Acetamiprid.

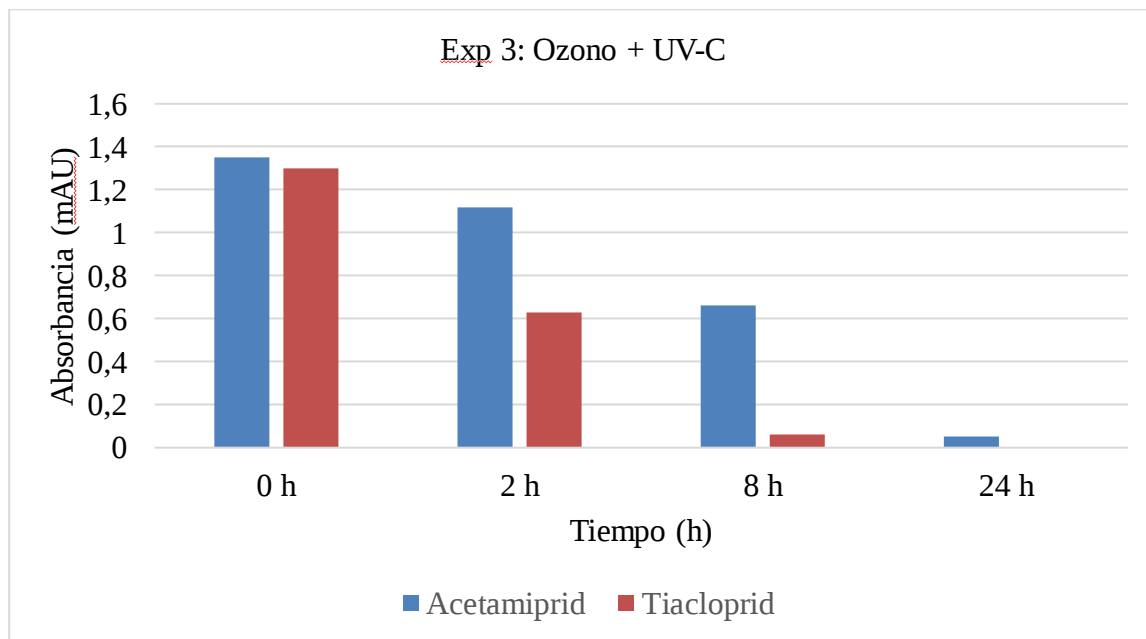


Figura 4-20: Evolución de la degradación de los pesticidas en Exp 3

4.3.5.1 Acetamiprid

La combinación de la luz UV-C y Ozono degradó hasta un 96% del Acetamiprid. En este caso el pesticida se fue reduciendo linealmente, como se visualiza en la Figura 4-21.

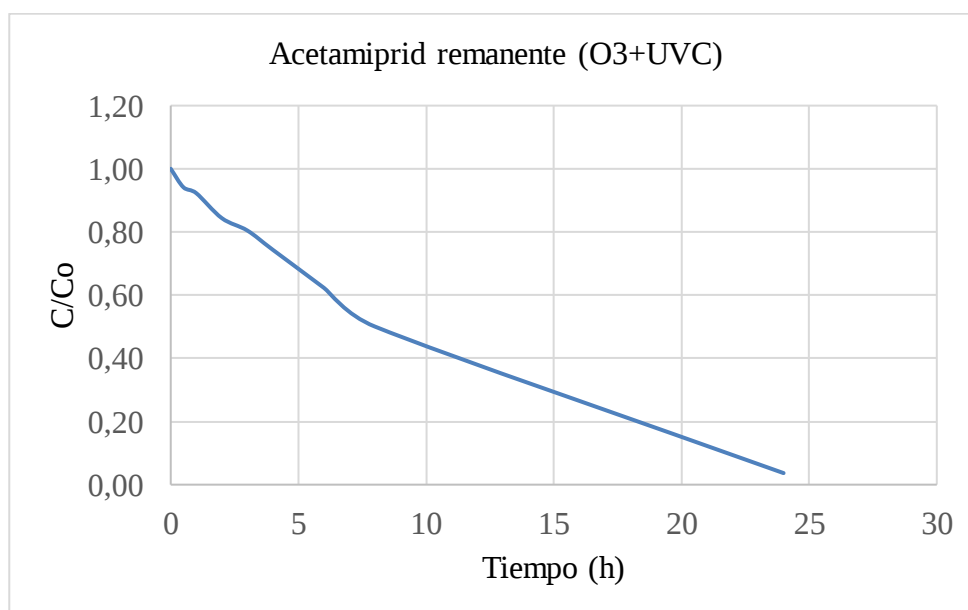


Figura 4-21: Acetamiprid remanente (O₃+UV-C)

4.3.5.2 Tiacloprid

Como podemos observar en la Figura 4-22 la combinación del Ozono y la luz UV-C consiguió eliminar el 100 % del pesticida en cuestión. La forma y los resultados de la gráfica se parecen al experimento de luz UV-C, solo con la diferencia de que se consiguió eliminar la totalidad del Tiacloprid. Vemos que la mayor parte de la degradación tuvo lugar en un primer tramo de las 0 a las 8 h y en las siguientes se eliminó el resto.

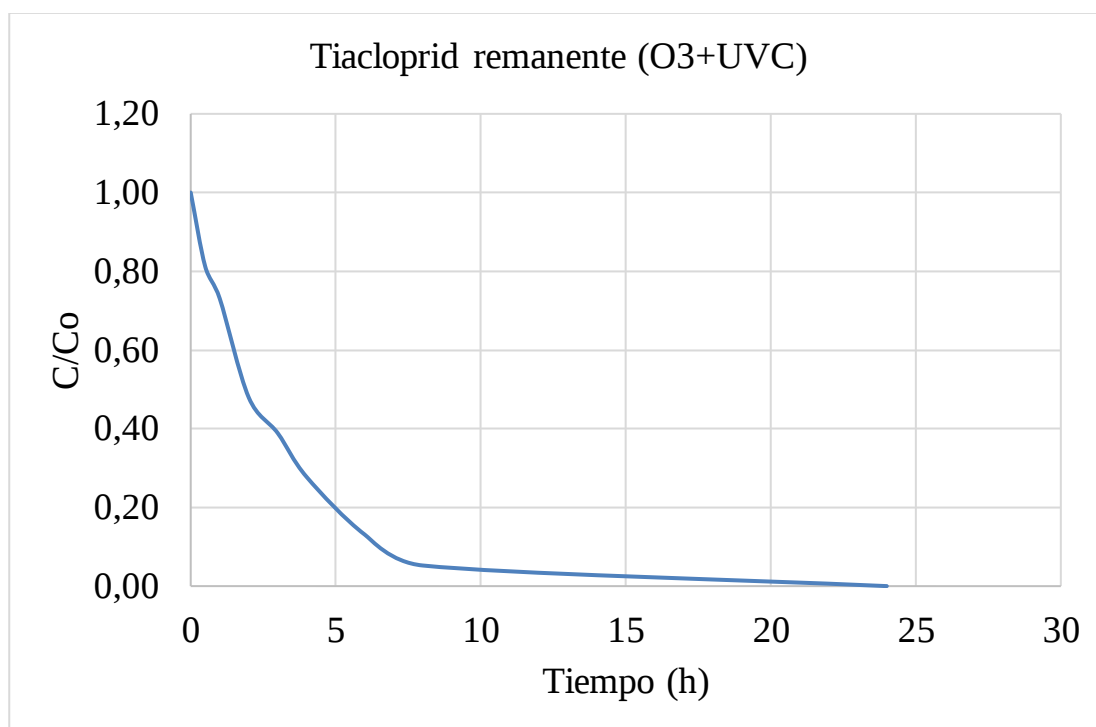


Figura 4-22:: Tiacloprid remanente (O₃+UV-C)

4.3.5.3 Conclusión del experimento 3 (UV-C/O₃)

Como conclusión de este experimento se puede decir que los resultados fueron los más satisfactorios hasta el momento ya que se ha conseguido eliminar en gran medida ambos pesticidas en las primeras 8 horas, la totalidad de estos en las 24 h y además se ha devuelto la incoloridad y transparencia característica del agua.

No obstante, como podremos apreciar en la Figura 4-35 donde se muestra el contenido en Carbono Orgánico Total al final durante los procesos. No se ha conseguido un nivel de degradación satisfactorio ya que se siguen teniendo prácticamente los mismos niveles. Lo cual nos invita a pensar que estos procesos consiguieron romper los enlaces de las moléculas de los pesticidas, pero no el de sus productos derivados.

4.4 Resultados Experimento 4: Combinación O_3/UV + Persulfato de Sodio

4.4.1 Evolución de la coloración

En este caso el resultado final fue agua incolora pero un poco más turbia que en los anteriores experimentos, como se puede ver en la Figura 4-23. Esta turbidez se ha de deber a la adición del persulfato de sodio pues en el anterior experimento no ocurrió de tal manera.



Figura 4-23: Disolución tras el Exp 4

4.4.2 Evolución de la conductividad

En el cuarto experimento se puede apreciar que la evolución de la conductividad tiene dos tramos claros. En el primero (de 0 a 8 h) la conductividad decreció de forma acelerada en comparación con el segundo tramo, siendo el valor inicial de $585 \mu S/cm$ y el último valor del tramo 1; $540 \mu S/cm$. En el segundo tramo (de 8 a 24 h) la conductividad decrece de con menor gradiente ya que en 16 horas tan solo se reduce en $2 \mu S/cm$. Todo esto se puede visualizar en la Figura 4-24.

No obstante, como podremos apreciar en la. Figura, se muestra el contenido en Carbono Orgánico Total al final durante los procesos. Aquí tampoco se consiguió un nivel de degradación satisfactorio ya que se siguen teniendo prácticamente los mismos niveles. Lo cual nos invita a pensar que estos procesos consiguieron romper los enlaces de las moléculas de los pesticidas, pero no el de sus productos derivados.

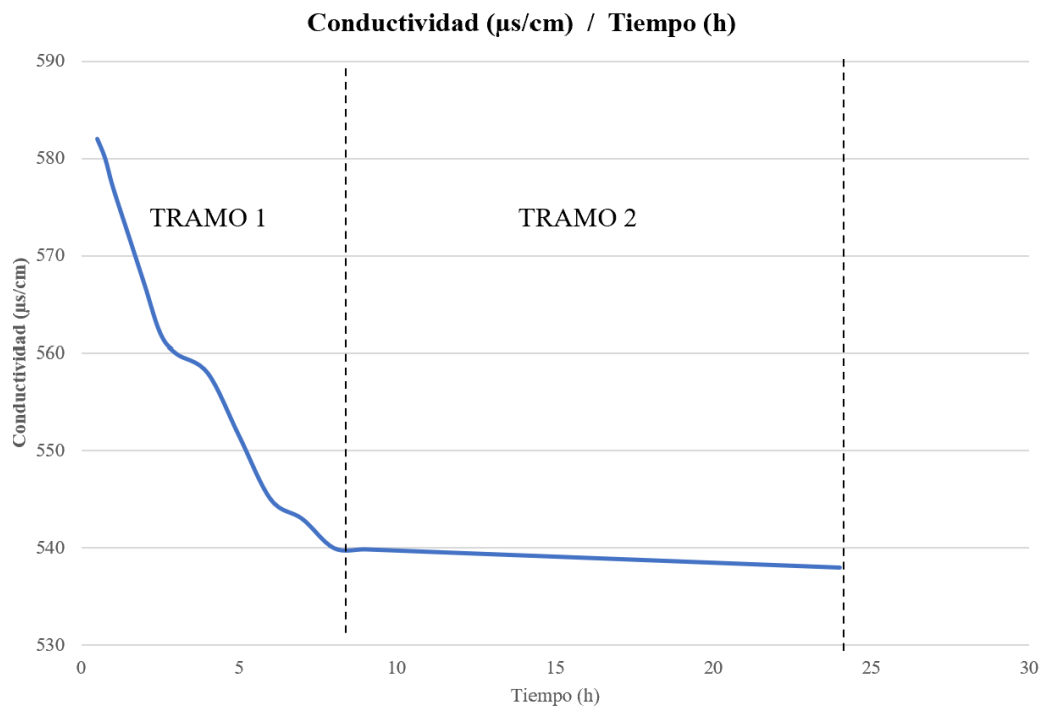


Figura 4-24: Evolución de la Conductividad durante el Exp 4

4.4.3 Evolución de la absorbancia

La absorbancia en el último experimento tuvo una respuesta ante el tratamiento que se podría explicar en tres partes. En el primer tramo (de 0 a 1,5 h) la absorbancia UV/Vis decreció desde 2,2 hasta 2 pero de manera lenta y estable comparado con el segundo tramo (de 1,5 a 8 h) cuando los valores cayeron de 2 a 1,1 de forma más abrupta y rápida. Finalmente, el tercer tramo siguió la línea de tendencia de descenso de los valores que se redujeron desde 1,1 hasta 0,202, como se puede observar en la Figura 4-25.

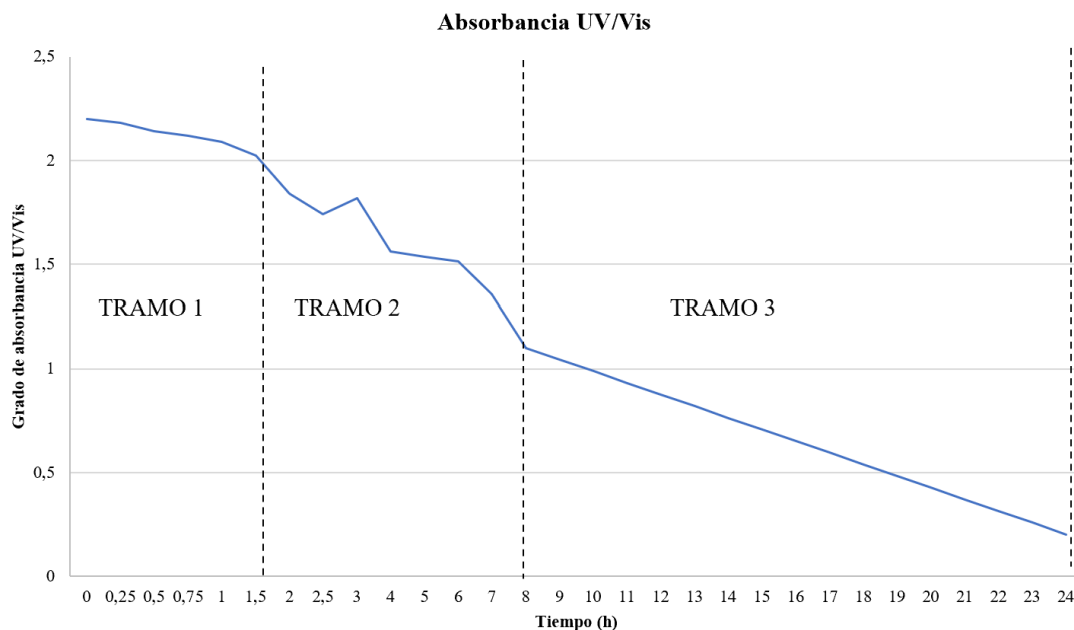


Figura 4-25: Evolución de la Absorbancia durante el Exp. 4

4.4.4 Evolución de la acidez

Sobre la evolución de la acidez en el cuarto experimento se puede decir que tuvo un resultado similar al resto de experimentos. Se puede partir en dos tramos, el primero (de 0 a 6 h) tiene una caída del grado de acidez de 0,2 pH. En el segundo tramo (de 6 a 24) podemos ver como la acidez se reduce, pero en menor proporción ya que baja solo un 0,1 pH. Estos datos se muestran en la siguiente Figura 4-26.

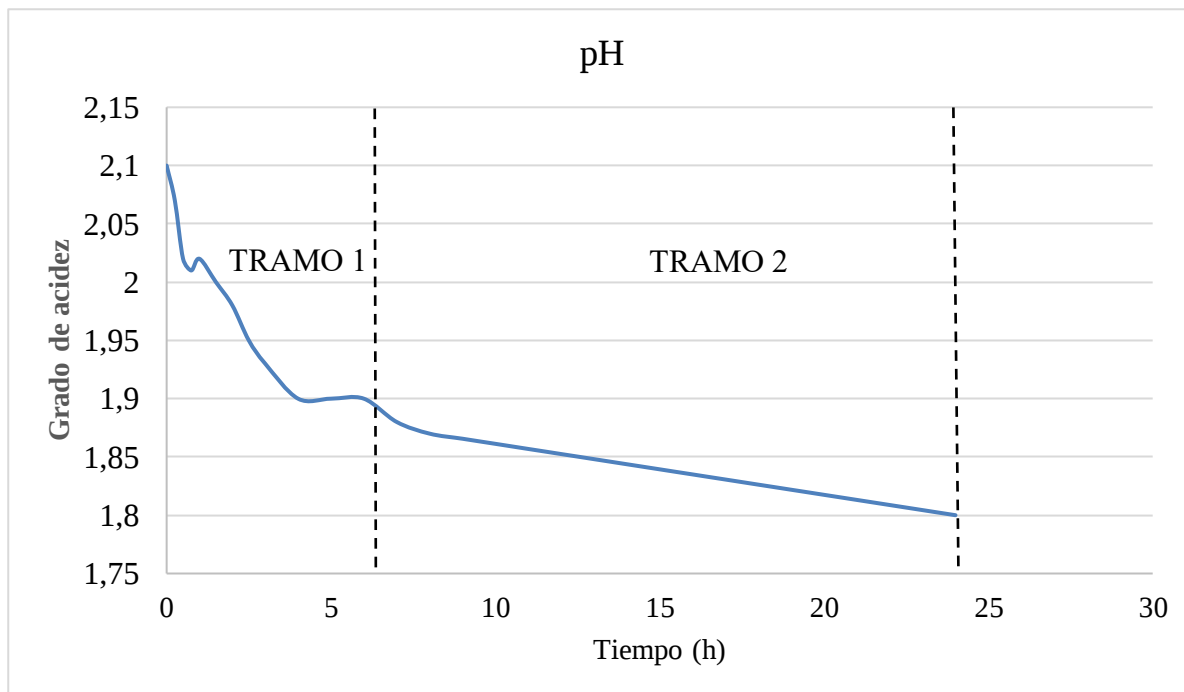


Figura 4-26: Evolución del pH durante el Exp 4

4.4.5 Evolución de la degradación de pesticidas

Como se puede apreciar en la Figura 4-27 el equipo de HPLC mostraba en su cromatograma como el Tiacloprid se eliminó de manera drástica en las primeras 2 h y como el Acetamiprid lo hizo de manera más gradual sin llegar a degradarse por completo después de 24 h.

Es interesante apreciar la similitud que hay entre la evolución de las capturas de pantalla del Anexo II: Cromatogramas por HPLC del Acetamiprid y del Thiacloprid que refleja absorbancias y las siguientes graficas que reflejan las concentraciones remanentes relativas de los pesticidas. Como se muestran son prácticamente iguales.

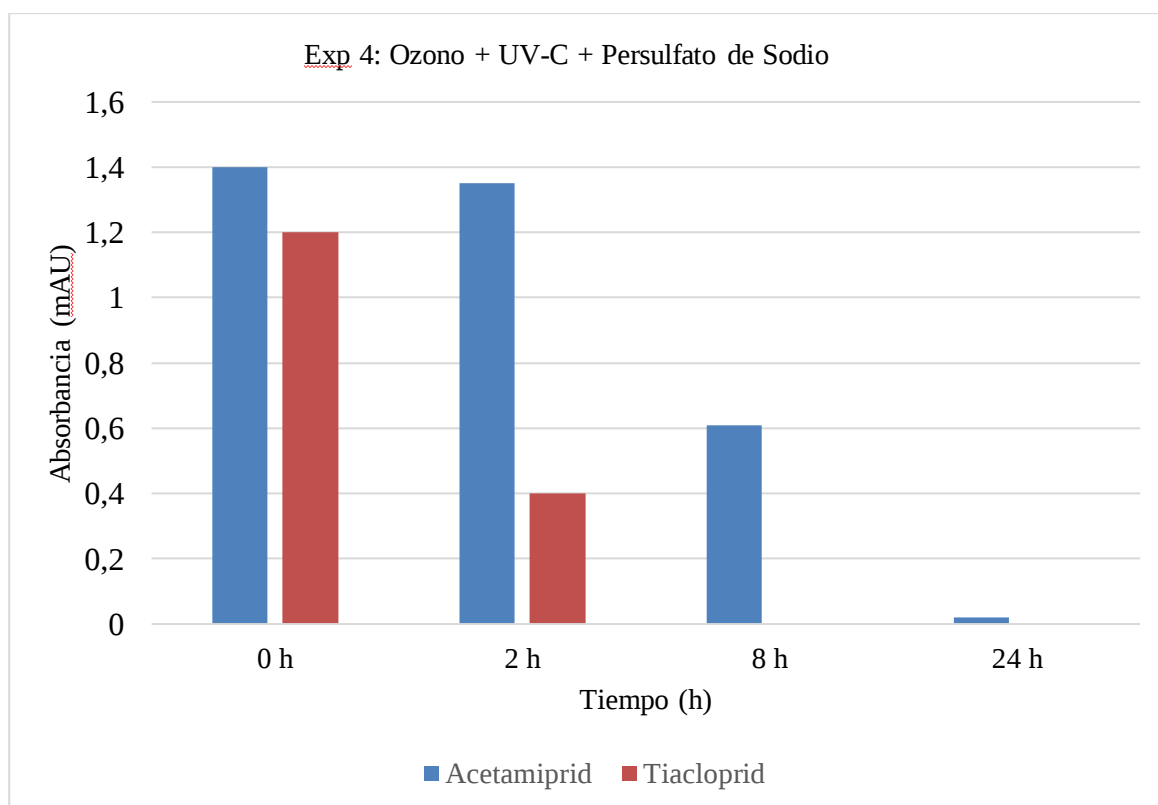


Figura 4-27: Evolución de la degradación de los pesticidas en Exp 4

4.4.5.1 Acetamiprid

En este último experimento, la celeridad de degradación fue la mayor de todos los experimentos. Se ven claras dos partes de la Figura 4-28 (de 0 a 6 h) en la que se degrada casi el 100 % y el siguiente tramo (de 6 a 24 h) en el que se acaba degradando el resto.

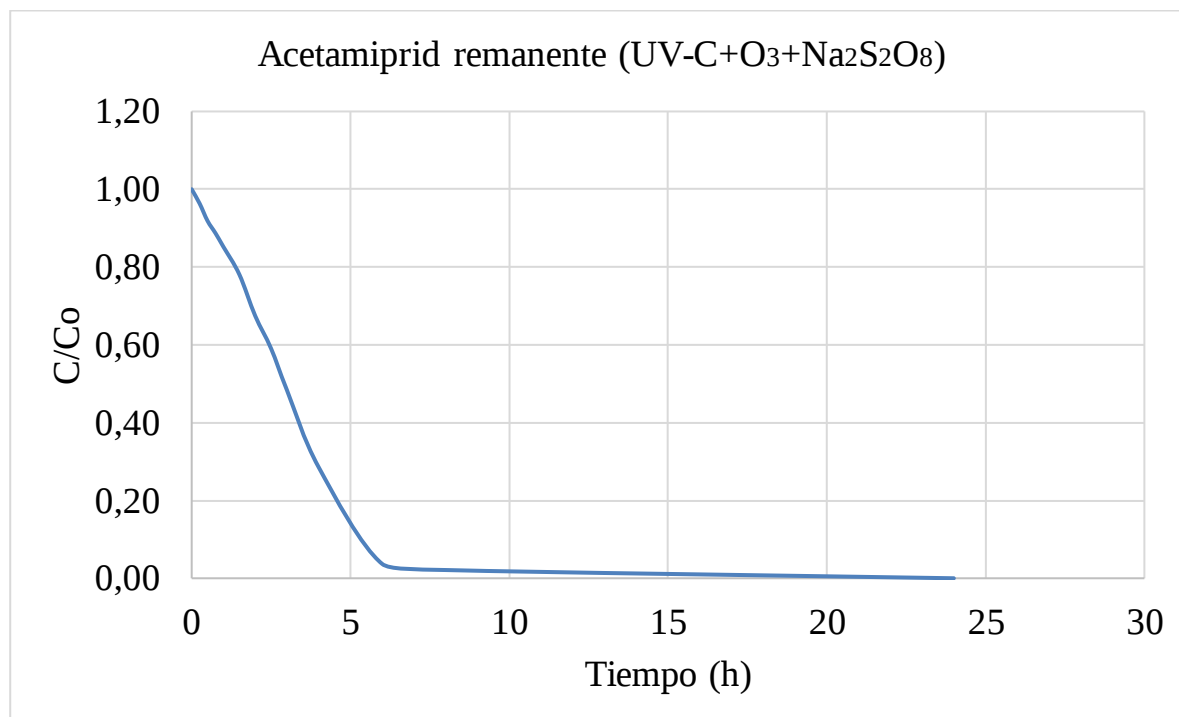


Figura 4-28: Acetamiprid remanente (UV-C+O₃+ Na₂S₂O₈)

4.4.5.2 Tiacloprid

Con el Tiacloprid a su vez, obtuvimos un resultado similar al Acetamiprid en este caso. Podemos apreciar en la Figura 4-29 que aquí también como en las primeras 8 horas el pesticida se ve degradado un 100% aproximadamente, haciendo que el resto del proceso sea innecesario para este pesticida en concreto.

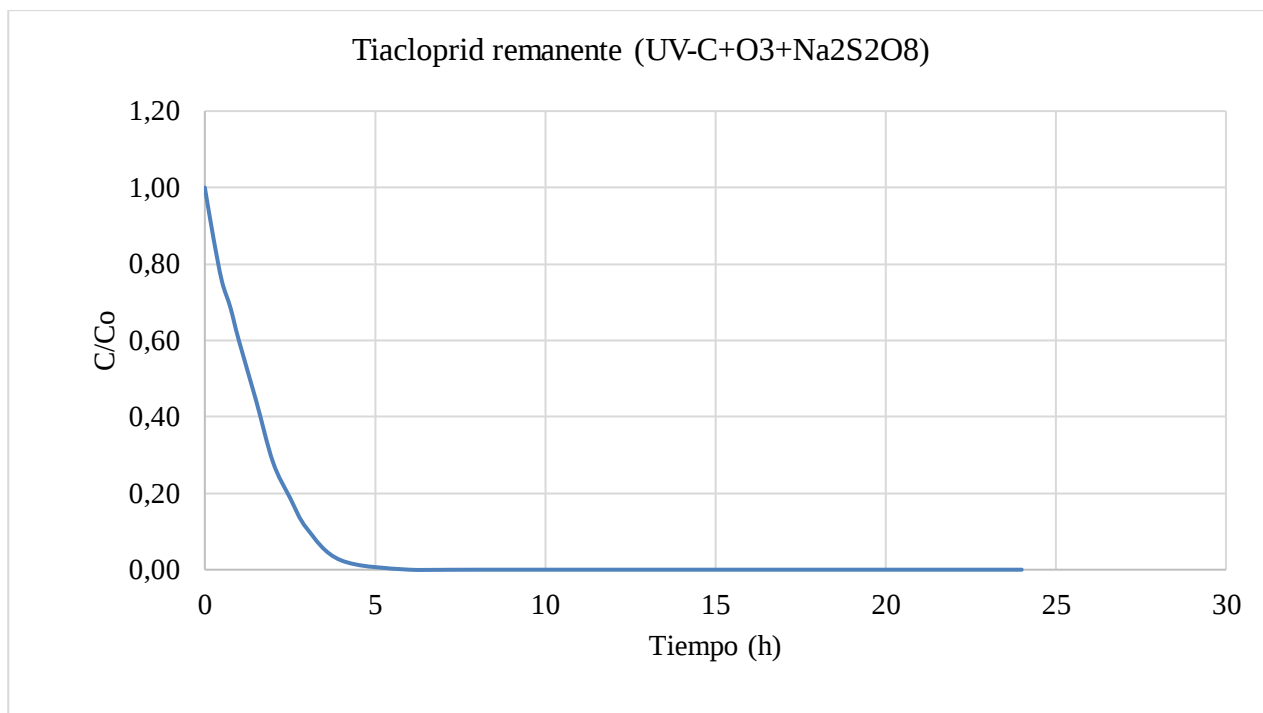


Figura 4-29: Tiacloprid remanente (UV-C+O3+Na2S2O8)

4.5 Comparativa entre parámetros de los experimentos

En este apartado pasaremos a comparar los distintos parámetros medidos durante los cuatro experimentos (Conductividad, Absorbancia, Acidez, Carbono Orgánico Total y la Concentración de ambos pesticidas remanente en la disolución).

4.5.1 Conductividad

En este caso podemos apreciar en la Figura 4-30 como el tratamiento de los experimentos 1,2,4 obtuvieron resultados muy similares, sin embargo, en el tercero se obtuvieron resultados sustancialmente diferentes. Tanto la evolución de los valores como su valor apuntan a que esta diferencia se debe a un error de calibración del medidor pues el valor inicial es mucho menor que los otros y la forma de la gráfica es similar a los anteriores experimentos.

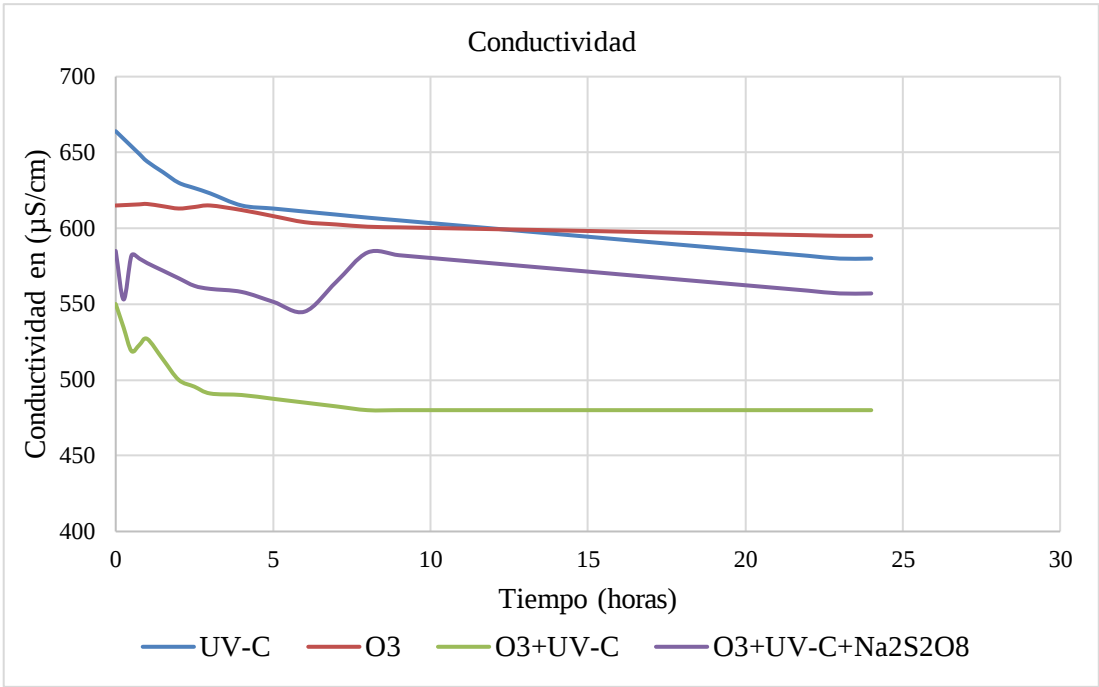


Figura 4-30:Comparativa de Conductividad

4.5.2 Absorbancia UV/Vis

Los resultados del espectrómetro dejaron una clara clasificación de qué experimentos actuaron en mayor medida sobre los pesticidas. Podemos clasificarlos en dos grupos, los tratamientos combinados (UV-C y O₃ y el de UV-C/O₃/ Na₂S₂O₈) y los singulares (O₃ y Luz UV-C). Como podemos ver en la Figura, los tratamientos combinados funcionaron mejor que los singulares, siendo el que tenía Persulfato de Sodio aquel que surtió mayor efecto. Entre los tratamientos singulares, el tratamiento con Luz UV-C fue el que más afectó a la absorbancia UV.

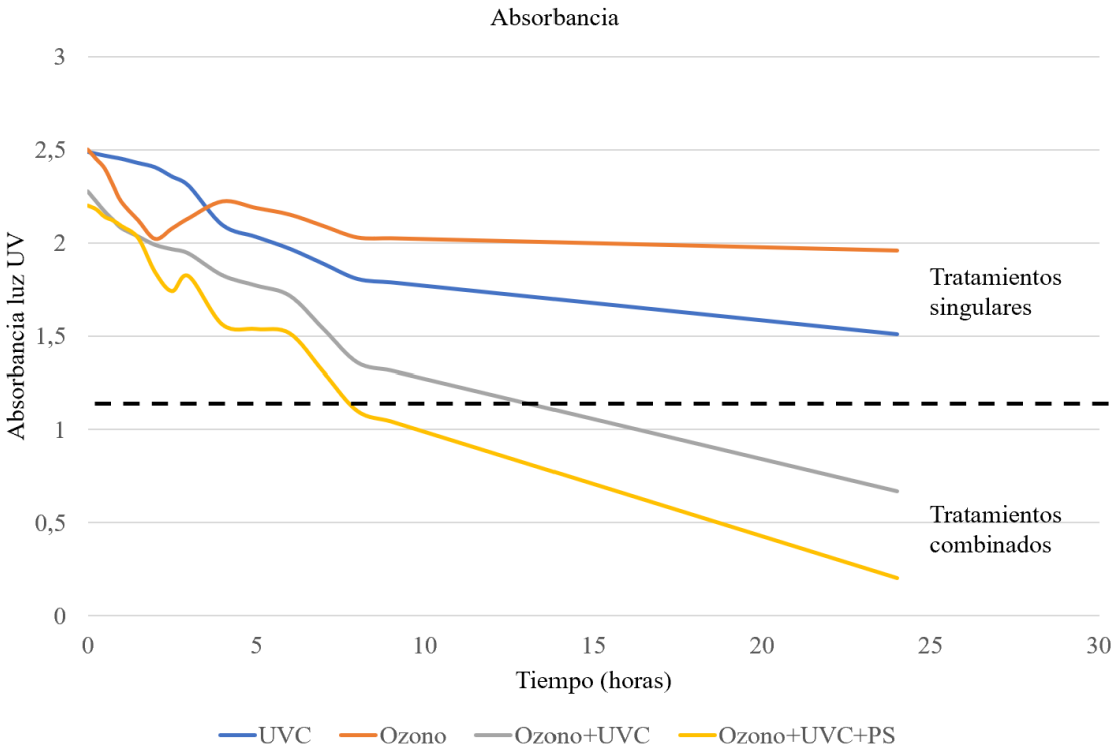


Figura 4-31:Comparativa de Absorbancia

4.5.3 Grado de Acidez

En la comparación de como los distintos tratamientos han afectado a la acidez de la disolución tenemos también una lectura clara: el tratamiento de Ozono solo es el que más afecta a la acidez ya que en todos los experimentos en donde la Luz UV-C ha tenido lugar, la acidez ha permanecido con valores muy similares como se puede contratar en la Figura 4-32.

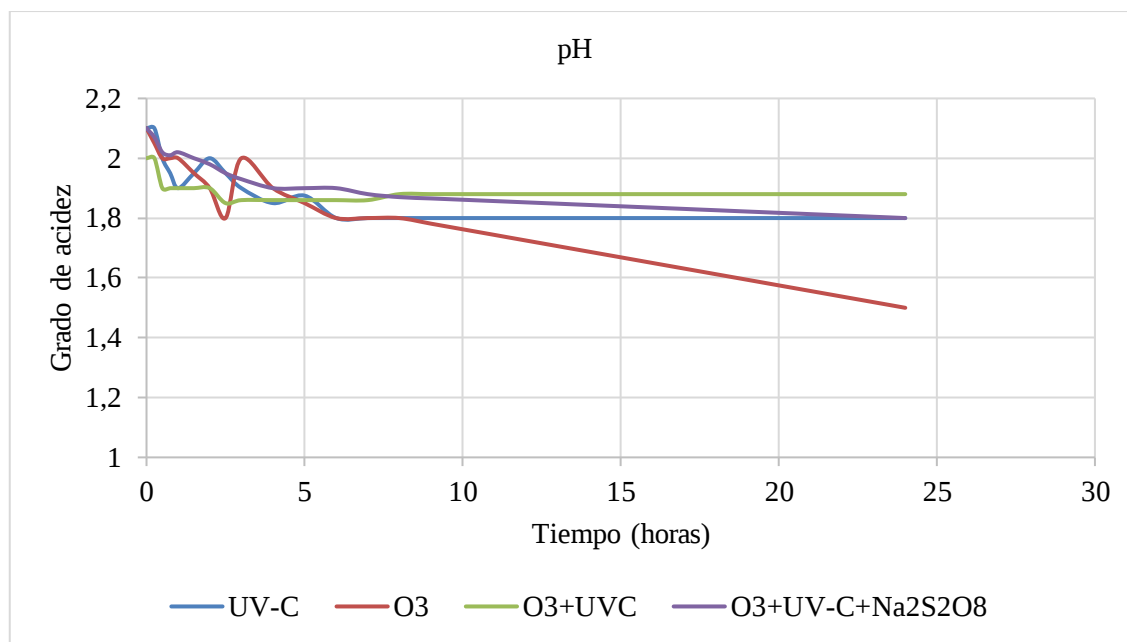


Figura 4-32: Comparativa de Grado de acidez

4.5.4 Concentración remanente de los pesticidas

Estas tablas representan la concentración remanente relativa de cada pesticida tomando como 1 el valor inicial de concentración de los pesticidas, es decir, 0,2 mM de Acetamidrid y Tiacloprid.

4.5.4.1 Tiacloprid

Como podemos ver en la Figura 4-33, el tratamiento único del Ozono degradó el pesticida en cuestión, pero no es comparable con los tratamientos con luz UV-C ya que estos consiguieron degradar la totalidad del Tiacloprid. También es de destacar la velocidad de degradación de los distintos tratamientos; el más rápido en degradar el plaguicida fue el cuarto experimento, cuando el Persulfato de Sodio estuvo presente como tercer elemento oxidante, seguido del Tiacloprid, la combinación de UV-C y Ozono, tras este el más rápido fue el tratamiento único de Luz UV-C.

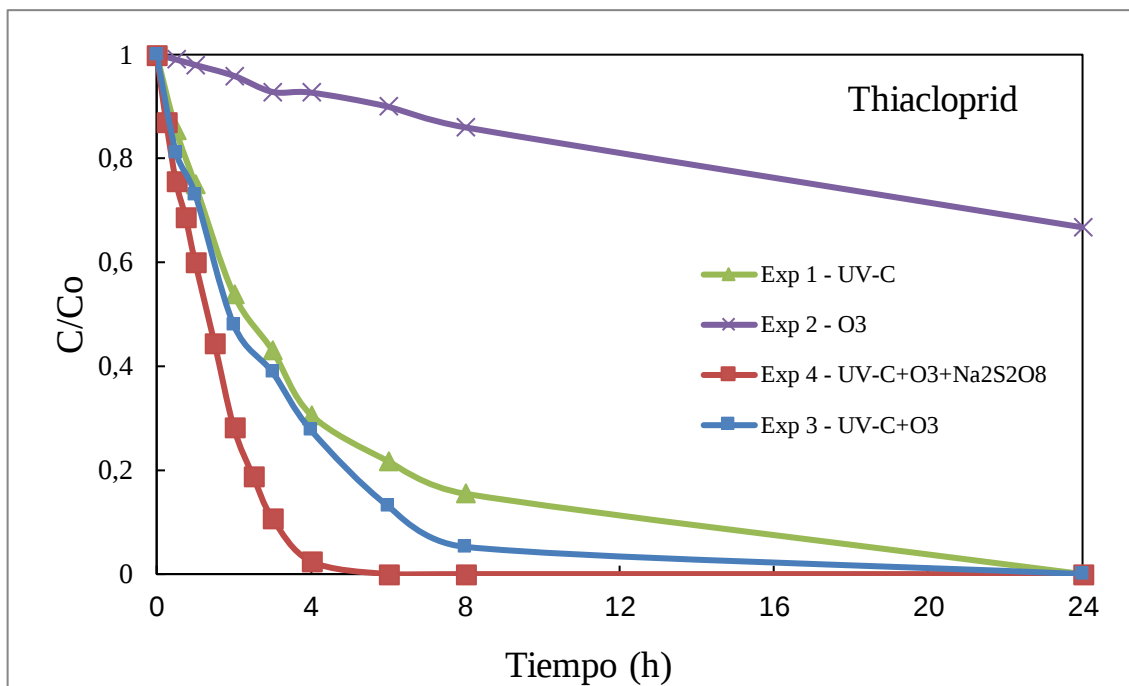


Figura 4-33: Comparativa de Tiacloprid remanente

4.5.4.2 Acetamiprid

El Acetamiprid tuvo unas respuestas similares al Tiacloprid en algunos aspectos. Sobre todo, en el orden en el cual los distintos tratamientos han funcionado en degradar los pesticidas. Como podemos observar en la Figura 4-34 los tratamientos con luz UV-C son los que mejor respuesta tuvieron, pues consiguieron eliminar un gran porcentaje del Acetamiprid. Es de destacar igualmente que el proceso que tenía Persulfato de Sodio fue de nuevo el más efectivo.

El Ozono sin embargo no tuvo casi ningún efecto sobre el Acetamiprid.

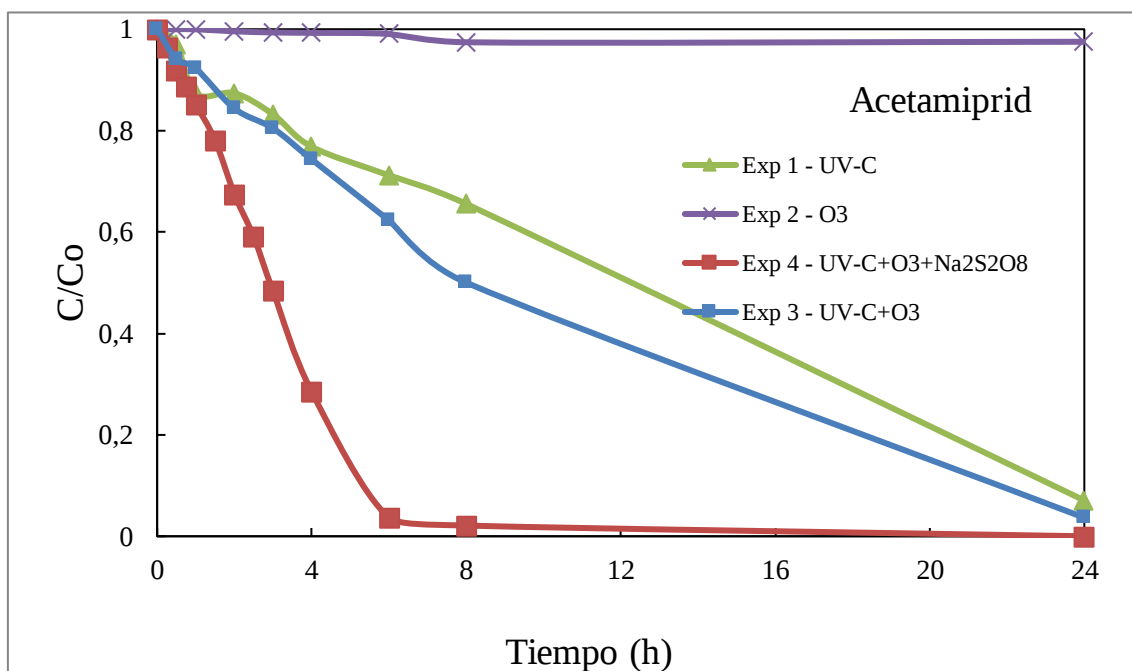


Figura 4-34: Comparativa de Acetamiprid remanente

4.5.5 Carbono orgánico total (TOC)

En la Tabla 4-1 y en la Figura 4-35 se muestra el contenido en carbono orgánico en la disolución tratada durante los experimentos. En teoría, la degradación de pesticidas puede ser total o parcial. En la total la mineralización de la molécula llega hasta convertirse en CO₂ y H₂O, en la parcial el pesticida se descompone en moléculas orgánicas más sencillas. La concentración de TOC en la disolución nos indica el grado de mineralización del pesticida con los tratamientos de los experimentos del 1 al 4. Como se puede apreciar en la Tabla 4-1 y la Figura 4-35, la concentración de TOC no decrece significativamente en los experimentos 1-3 lo que permite concluir que tales tratamientos (luz UV-C y O₃) son efectivos rompiendo las moléculas de los pesticidas, pero no llevando la oxidación hasta llegar a ser CO₂ y H₂O. El experimento 4 con Persulfato de Sodio parece presentar un pequeño descenso en el contenido en TOC del 8% después de 8 horas, pero el tratamiento hasta 24 horas no dio lugar a ninguna mejora adicional

Tiempo	TOC (-mg/L) en Exp 1	TOC (-mg/L) en Exp 2	TOC (-mg/L) en Exp 3	TOC (-mg/L) en Exp 4
0 h	138	138	138	145
6 h	-	-	-	141
8 h	142	146	140	132
24 h	134	145	135	134

Tabla 4-1: Concentración de carbono orgánico total (TOC) en los experimentos 1-4

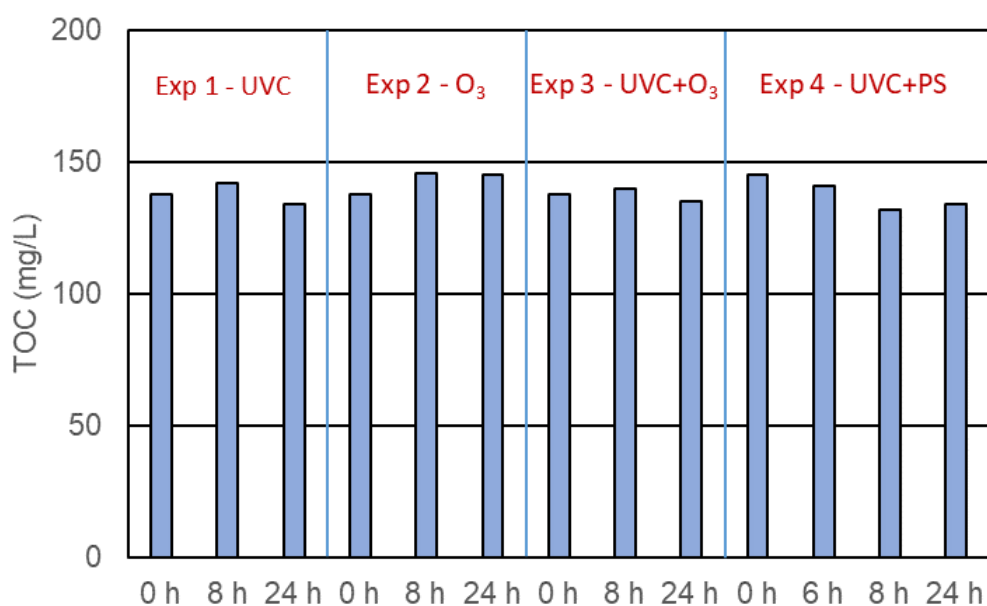


Figura 4-35: Contenido en carbono orgánico TOC en los experimentos 1-4.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

En este siguiente apartado expondremos las conclusiones y líneas futuras sacadas de los resultados del conjunto de los experimentos.

5.1 Conclusiones

En lo que se respecta a las conclusiones se puede afirmar que:

1. Los pesticidas han presentado una mayor degradación en los experimentos 1,3 y 4, que son los que actuaban sobre los contaminantes con la luz UV-C, ya fuera en combinación con otras técnicas o de manera individual. La luz UV-C ha obtenido resultados muy similares en ambos pesticidas.
2. La acción individual del Ozono no degrada de forma suficiente los pesticidas, como hemos podido comprobar en los resultados del experimento 2. Se puede ver en las tablas comparativas que ninguno de los parámetros estudiados se redujo por la acción del ozono en mayor proporción que en los demás casos. Por lo que se puede concluir que usar solo el Ozono como técnica de degradación no es recomendable para la degradación de pesticidas.
3. Por el contrario, la principal ventaja de usar ozono es que permite una mejor decoloración de las aguas. Los experimentos 2,3, y 4 son los que consiguieron que el agua a tratar volviese a ser incolora y transparente. En el experimento 1, el de la luz UV-C actuando de forma individual, el agua cambió de color, pero no de manera tan satisfactoria como por el resto de los experimentos. Por estas razones podemos concluir que la acción del ozono es recomendable para tratar aguas contaminadas coloras. En la Figura 4-1: Esquema resumen de los resultados de los experimentos lo podemos verificar
4. El Persulfato de Sodio, usado en el experimento 4, aumentó la celeridad de degradación de ambos pesticidas. Si se comparan los experimentos 3 y 4, que combinan la luz UV-C con ozono podemos concluir que la acción del Persulfato surtió un efecto satisfactorio al degradar ambos pesticidas en mayor proporción.
5. Después de comparar los resultados de los cuatro experimentos podemos concluir que la combinación de tratamientos es lo más efectivo para la degradación de pesticidas ya que solo se consiguió eliminarlos por completo en los experimentos 3 y 4. Entre estos últimos el cuarto fue el que obtuvo los mejores resultados antes.
6. Como podemos ver en los resultados, todos los tratamientos degradaron en cierta medida los contaminantes, no obstante, los resultados de Carbono Orgánico Total muestran que ninguno de ellos consiguió la mineralización total de estos en CO₂ y H₂O. Por lo tanto, se puede concluir que los procesos que se han experimentado son eficaces en la degradación de pesticidas, pero no en su mineralización.

5.2 Líneas futuras

A partir de las conclusiones sacadas, este apartado pretende exponer las investigaciones que podrían aportar un conocimiento más profundo sobre los procesos de degradación de contaminantes emergentes en efluentes y la posibilidad de instalarlos en buques de la Armada.

Por ello se proponen las siguientes líneas futuras de investigación:

1. Aplicación de un sistema mixto de oxidación fotoquímica y ozono a la degradación de fármacos y antibióticos.
2. Identificación de los productos derivados de la degradación de los pesticidas Acetamiprid y Tiacloprid con los procesos empleados en este trabajo y valoración de si dichos productos derivados son más o menos dañinos que los pesticidas en sí.
3. Diseño de la instalación de un sistema mixto de oxidación fotoquímica y ozono que funcione en régimen continuo en buques de la Armada.

6 BIBLIOGRAFÍA

En esta sección figurarán todas las referencias, sean recursos web, libros, artículos, etc., incluyendo la información de autores, título de la obra, nombre de la publicación, año, edición y enlace más fecha de último acceso en el caso de referencias a recursos online.

- [1] Manuel García Rodríguez, *Biología y geología Profesores de Secundaria*. Centro Oposiciones, 2009. Acceso: Mar. 08, 2022. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/profile/Manuel-Rodriguez-80/publication/263925744_La_hidrosfera_El_ciclo_del_agua_La_contaminacion_del_agua_Metodos_de_analisis_y_depuracion_El_problema_de_la_escasez_del_agua/links/5486d67c0cf2ef34478c2e1e/La-hidrosfera-El-ciclo-del-agua-La-contaminacion-del-agua-Metodos-de-analisis-y-depuracion-El-problema-de-la-escasez-del-agua.pdf
- [2] José Elías Becerril Bravo, “Contaminantes Emergentes del Agua.” Accessed: Mar. 21, 2022. [Online]. Available: <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/art54.pdf>
- [3] European Environmental Agency, “Water use in Europe,” 2014. Accessed: Mar. 08, 2022. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/downloads/7b7949a9c509441ba76fa1e4e726412d/1620729315/water-use-in-europe-2014.pdf>
- [4] M. J., y S. C. M. Sánchez Martín, “Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo.” Salamanca.
- [5] Silvia Alvarez-Torellas, Gabriel Ovejero, and Juan García Rodríguez, “Eliminación de contaminantes emergentes de las aguas residuales,” *Investigación y Ciencia*, 2017.
- [6] Antonio Rodríguez Fernández-Alba, Pedro Letón García, Roberto Rosal García, Miriam Dorado Valiño, Susana Villar Fernández, and Juana M. Sanz García, “Tratamientos Avanzados de Aguas Residuales Industriales,” Madrid, 2006.
- [7] Sabela Pinal Álvarez, “Eliminación de pesticidas en efluentes industriales mediante procesos fotoquímicos,” Vigo, 2020.
- [8] ABRAHAM ROLLE COELLO, “PROCESOS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICOS PARA LA ELIMINACIÓN DE PESTICIDAS: ACETAMIPRID Y THIACLOPRID,” Vigo, 2020.
- [9] A. Angulo-Castro *et al.*, “Growth and photochemical efficiency of photosystem II in seedlings of two varieties of *Capsicum annuum* L. inoculated with rhizobacteria and arbuscular mycorrhizal fungi,” *Revista Argentina de Microbiología*, vol. 50, no. 2, pp. 178–188, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.ram.2017.03.011.
- [10] S. García Ballesteros, “DESARROLLO DE NUEVAS ESTRATEGIAS BASADAS EN LA INTEGRACIÓN DE PROCESOS FOTOQUÍMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES COMPLEJAS,” Valencia. Accessed: Mar. 20, 2022. [Online]. Available: <http://www.upv.es/contenidos/ENCDOC/info/U0657525.pdf>
- [11] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, “Glosario de términos - LMR de plaguicidas.” <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/glossary/es/>
- [12] Antonio García Jiménez, “*LA PROTECCIÓN JURÍDICA Y ADMINISTRATIVA DE LAS ABEJAS*” “*LEGAL AND ADMINISTRATIVE PROTECTION OF BEES.*” 2018. Accessed: Mar. 07, 2022. [Online]. Available: https://www.actualidadjuridicaambiental.com/wp-content/uploads/2018/06/2018_06_11_Garcia_Proteccion-juridica_abejas.pdf

- [13] Marcelo Javier Wolansky, “Cultivos, plagas y plaguicidas.”
- [14] Laura Pérez González, “Tratamiento fotoquímico y electroquímico de efluentes con pesticidas,” Vigo.
- [15] “ACETAMIPRID DATOS DE IDENTIFICACIÓN Nombre químico (IUPAC): (E)-N 1-[(6-cloro-3-piridil) metil]-N 2-ciano-N 1-metilacetamidina.”
- [16] Diario Oficial de la Unión Europea, *REGLAMENTO (UE) 2019/ 88 DE LA COMISIÓN - de 18 de enero de 2019 - que modifica el anexo II del Reglamento (CE) n.o 396/ 2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de Acetamiprid en determinados productos*. EFSA Journal, 2019. [Online]. Available: <http://www.efsa.europa.eu>:
- [17] Diario Oficial de la Unión Europea, *REGLAMENTO (CE) NO 396/2005 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de febrero de 2005 relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal y que modifica la Directiva 91/414/CEE del Consejo*. EU, 2005. Accessed: Mar. 07, 2022. [Online]. Available: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2005-80504>
- [18] Diario Oficial de la Unión Europea, *REGLAMENTO (CE) No 149/2008 DE LA COMISIÓN de 29 de enero de 2008 por el que se modifica el Reglamento (CE) no 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo mediante el establecimiento de los anexos II, III y IV que estipulan límites máximos de residuos para los productos que figuran en el anexo I de dicho Reglamento*. 2008. Accessed: Mar. 07, 2022. [Online]. Available: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2008-80408>
- [19] “DATOS IDENTIFICACIÓN THIACTLOPRID,” MEXICO CITY. Accessed: Mar. 08, 2022. [Online]. Available: <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/thiacloprid.pdf>
- [20] H. Abdourahime *et al.*, *REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) 2020/23 DE LA COMISIÓN de 13 de enero de 2020 por el que no se renueva la aprobación de la sustancia activa Tiacloprid con arreglo a lo dispuesto en el Reglamento (CE) n.o 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios, y se modifica el anexo del Reglamento de Ejecución (UE) n.o 540/2011 de la Comisión*, vol. 17, no. 3. Wiley-Blackwell Publishing Ltd, 2020. doi: 10.2903/j.efsa.2019.5595.
- [21] M. Cervera Sáenz de Santa María, “Construcción de un reactor tubular de oxidación fotoquímica a escala de laboratorio para depuración de aguas de buques con residuos MARPOL.”
- [22] Manuel González Finol, “ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE SUSTANCIAS PELIGROSAS PRESENTES EN AGUAS DE SALIDA DE EDAR MEDIANTE OZONO/LUZ UV,” Zaragoza, 2011.
- [23] “Instituto de Carboquímica,” 2016. <https://www.icb.csic.es/servicio-de-analisis/caracterizacion-de-combustibles/analisis-toc/> (accessed Mar. 23, 2022).
- [24] M. Estrella Legaz González Mara Sacristán San Cristóbal Eva María Díaz Peña Borja Alarcón Aguares Carlos Vicente Córdoba, “Curso de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC): Prácticas de laboratorio y cuestiones teórico-prácticas. Parte I. Introducción y práctica de laboratorio: cálculo de la eficiencia y representación gráfica de la ecuación de van Deemter,” vol. 4, no. 3, pp. 1–32, 2011.

ANEXO I: RESULTADOS NUMÉRICOS EXPERIMENTOS

Exp 1: UVC

Tiempo	pH	Absorbancia	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	C/Co Acetamiprid	C/Co Tiacloprid.
0	2,1	2,49	664	1,00	1,00
30 min	2	2,47	654	0,94	0,81
1h	1,9	2,453	644	0,92	0,73
2h	2	2,407	630	0,84	0,48
3h	1,9	2,307	623	0,80	0,39
4h	1,85	2,096	615	0,74	0,28
6h	1,8	1,968	611	0,62	0,13
8h	1,8	1,806	607	0,50	0,05
24h	1,8	1,508	580	0,04	0,00

Exp 2: Ozono

Tiempo	pH	Absorbancia	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	C/Co Acetamiprid	C/Co Tiacloprid
0	2,1	2,5	615	1,00	1,00
30 min	2	2,4	480*	1,00	0,99
1h	2	2,22	616	1,00	0,98
2h	1,9	2,022	613	1,00	0,96
3h	2	2,133	615	0,99	0,93
4h	1,9	2,223	612	0,99	0,93
6h	1,8	2,152	604	0,99	0,90
8h	1,8	2,03	601	0,97	0,86
24h	1,5	1,96	595	0,98	0,67

Exp 3: UV-C + Ozono

Tiempo	pH	Absorbancia	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	C/Co Acetamiprid	C/Co Tiacloprid
0	2	2,278	550	1,00	1,00
30 min	1,9	2,17	519	0,94	0,81
1h	1,9	2,08	527	0,92	0,73
2h	1,9	1,99	500	0,84	0,48
3h	1,86	1,943	491	0,80	0,39
4h	1,86	1,826	490	0,74	0,28
6h	1,86	1,716	485	0,62	0,13
8h	1,88	1,358	480	0,50	0,05
24h	1,88	0,668	480	0,04	0,00

Exp 4: UV-C + Ozono + Persulfato de Sodio

Tiempo	pH	Absorbancia	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	C/Co Acetamiprid	C/Co Tiacloprid
0	2,1	2,2	585	1,00	1,00
15 min	2,07	2,18	553	0,96	0,87
30 min	2,02	2,14	582	0,92	0,76
45 min	2,01	2,12	580	0,89	0,69
1h	2,02	2,09	577	0,85	0,60
1h y 30 min	2	2,025	572	0,78	0,44
2h	1,98	1,842	567	0,67	0,28
2h y 30 min	1,95	1,74	562	0,59	0,19
3h	1,93	1,82	560	0,48	0,11
4h	1,9	1,56	558	0,29	0,02
6h	1,9	1,513	545	0,04	0,00
8h	1,87	1,1	584	0,02	0,00
24h	1,8	0,202	557	0,00	0,00

ANEXO II: CROMATOGRAMAS POR HPLC DEL ACETAMIPRID Y DEL THIACTOPRID

Cromatograma por HPLC del Acetamiprid en el Exp 1: UV-C en los instantes 0, 2 h, 8 h, 24 h. La longitud de onda aplicada fue de 246 nm, la respuesta está en mili unidades de absorbancia (mAU) y el tiempo de retención en minutos

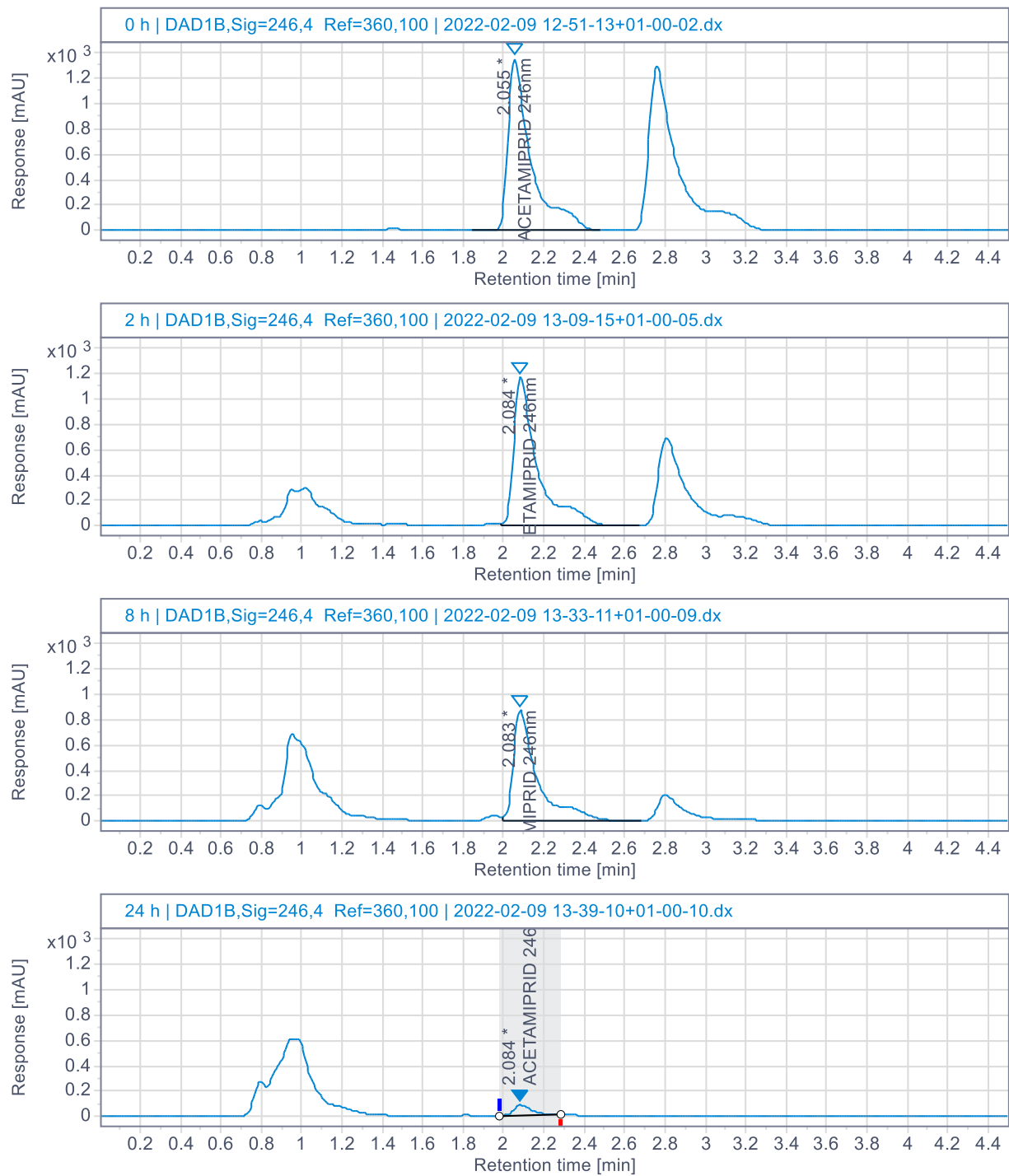


Tabla 0-1: Cromatograma HPLC del Acetamiprid en Exp 1

Cromatograma por HPLC del Acetamiprid en el Exp 2: UV-C + Ozono en los instantes 0, 2 h, 8 h, 24 h. La longitud de onda aplicada fue de 246 nm.

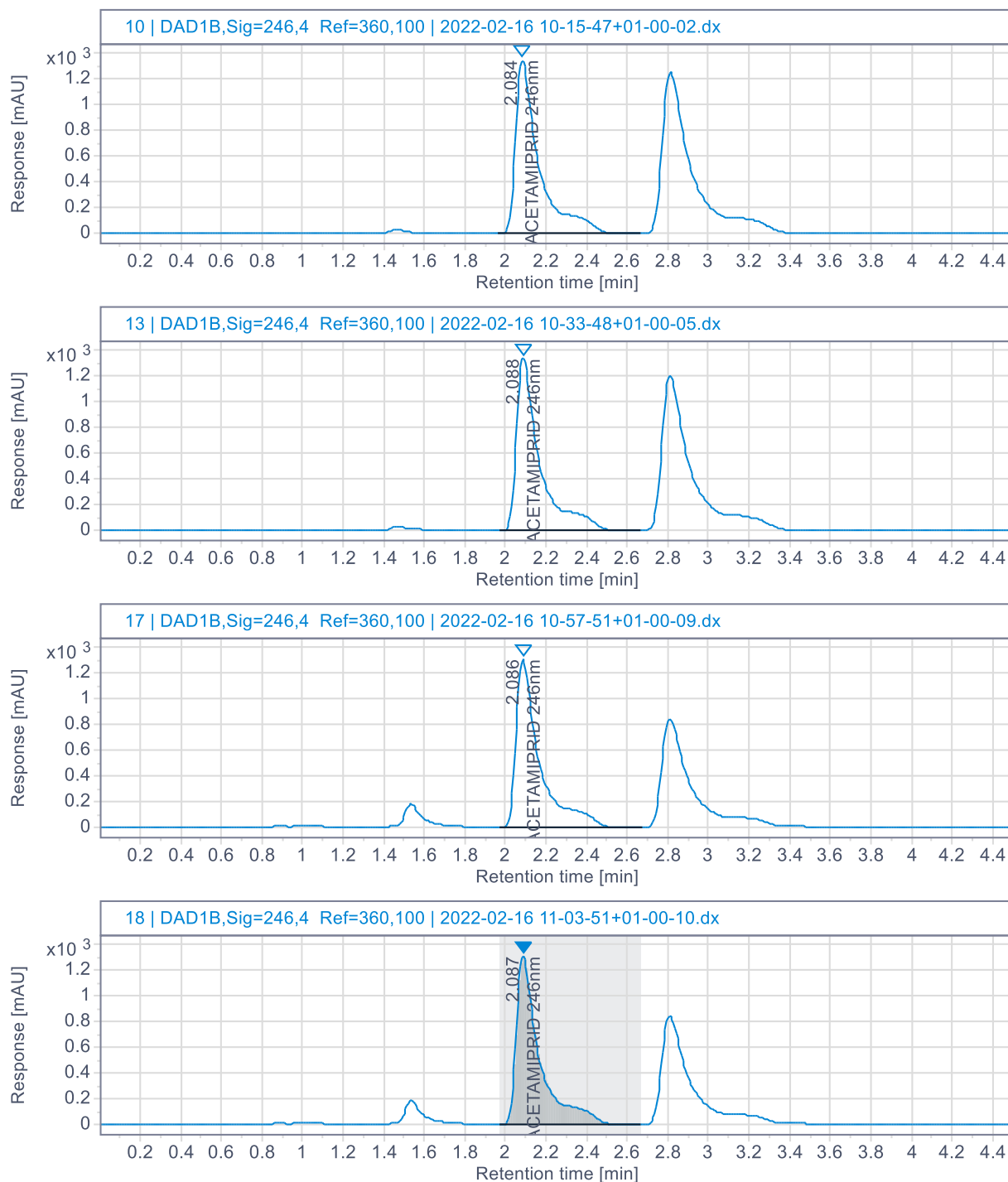


Tabla 0-2: Cromatograma HPLC del Acetamiprid en Exp 2

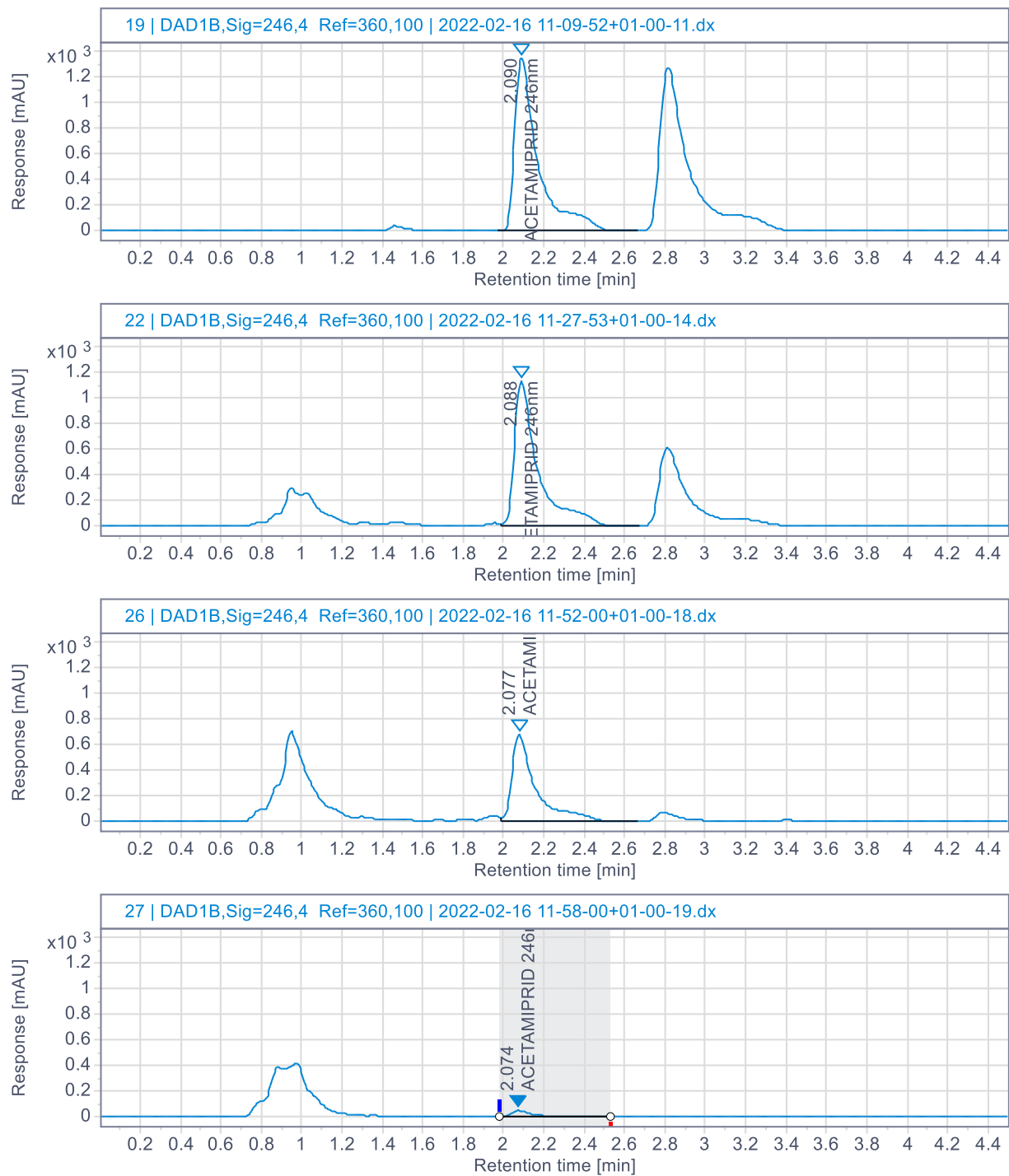


Tabla 0-3: Cromatograma HPLC del Acetamiprid en Exp 3

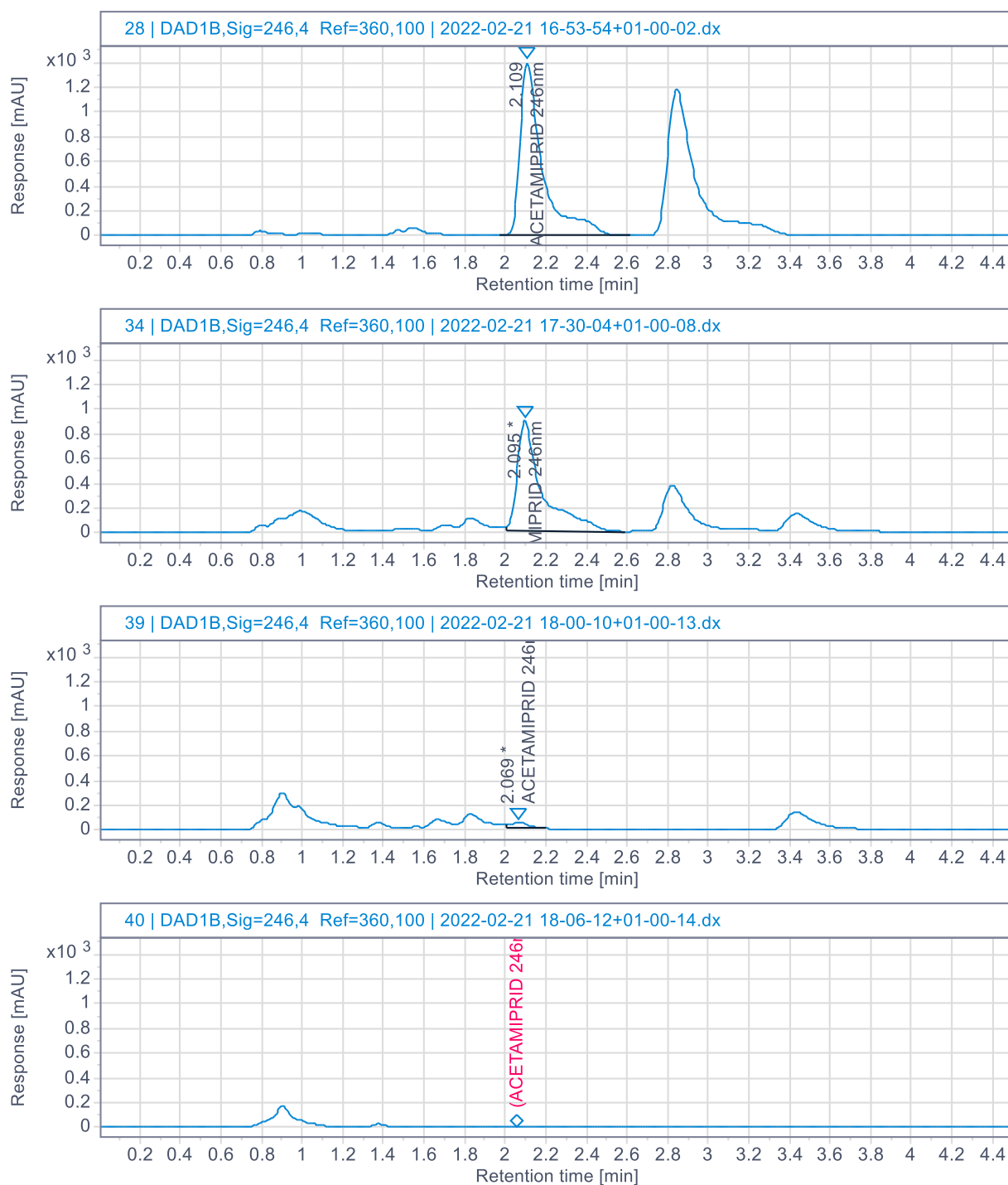


Tabla 0-4: Cromatograma HPLC del Acetamiprid en Exp 4

Thiacloprid

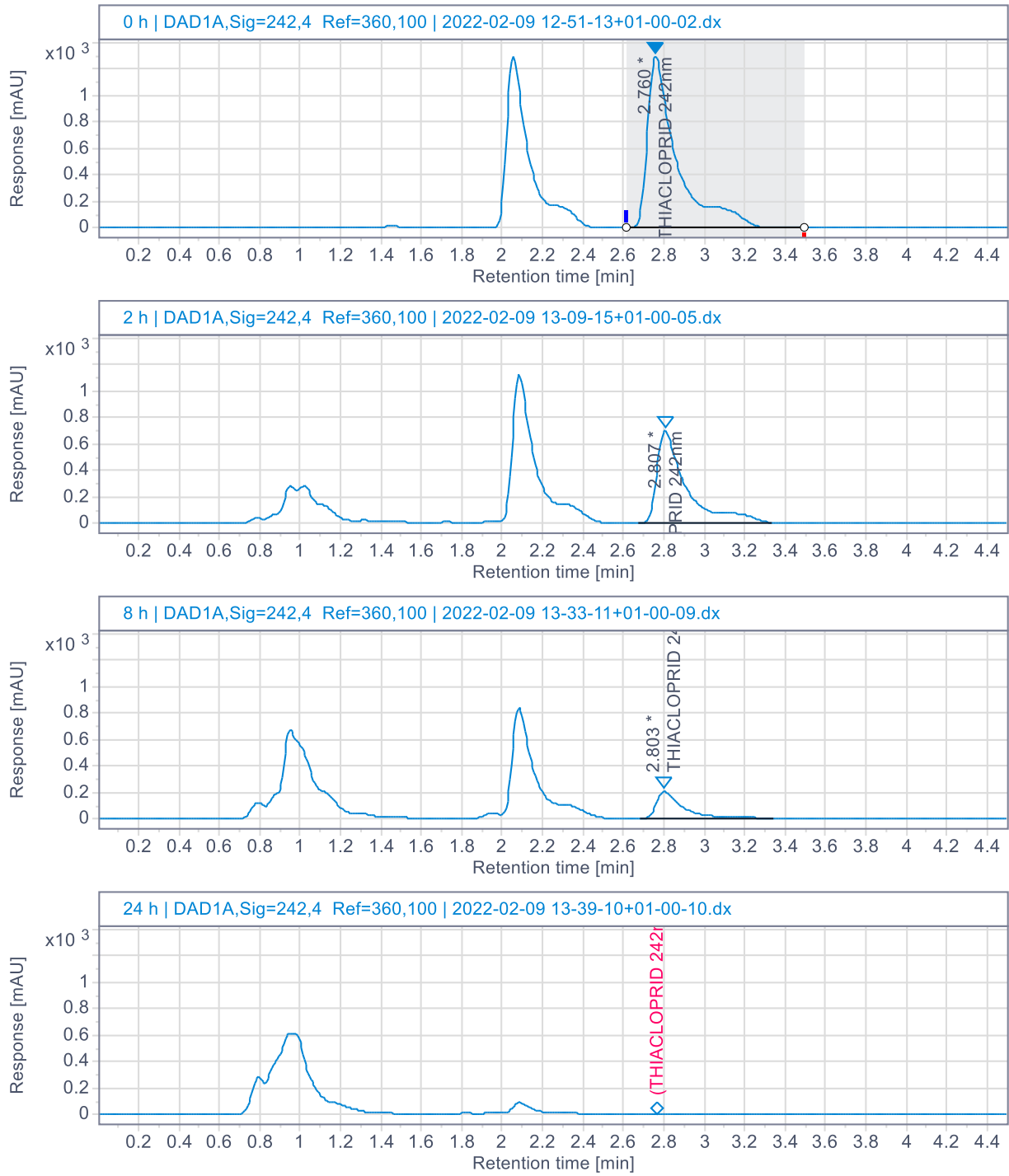


Tabla 0-5: Cromatograma HPLC del Tiacloprid en Exp 1

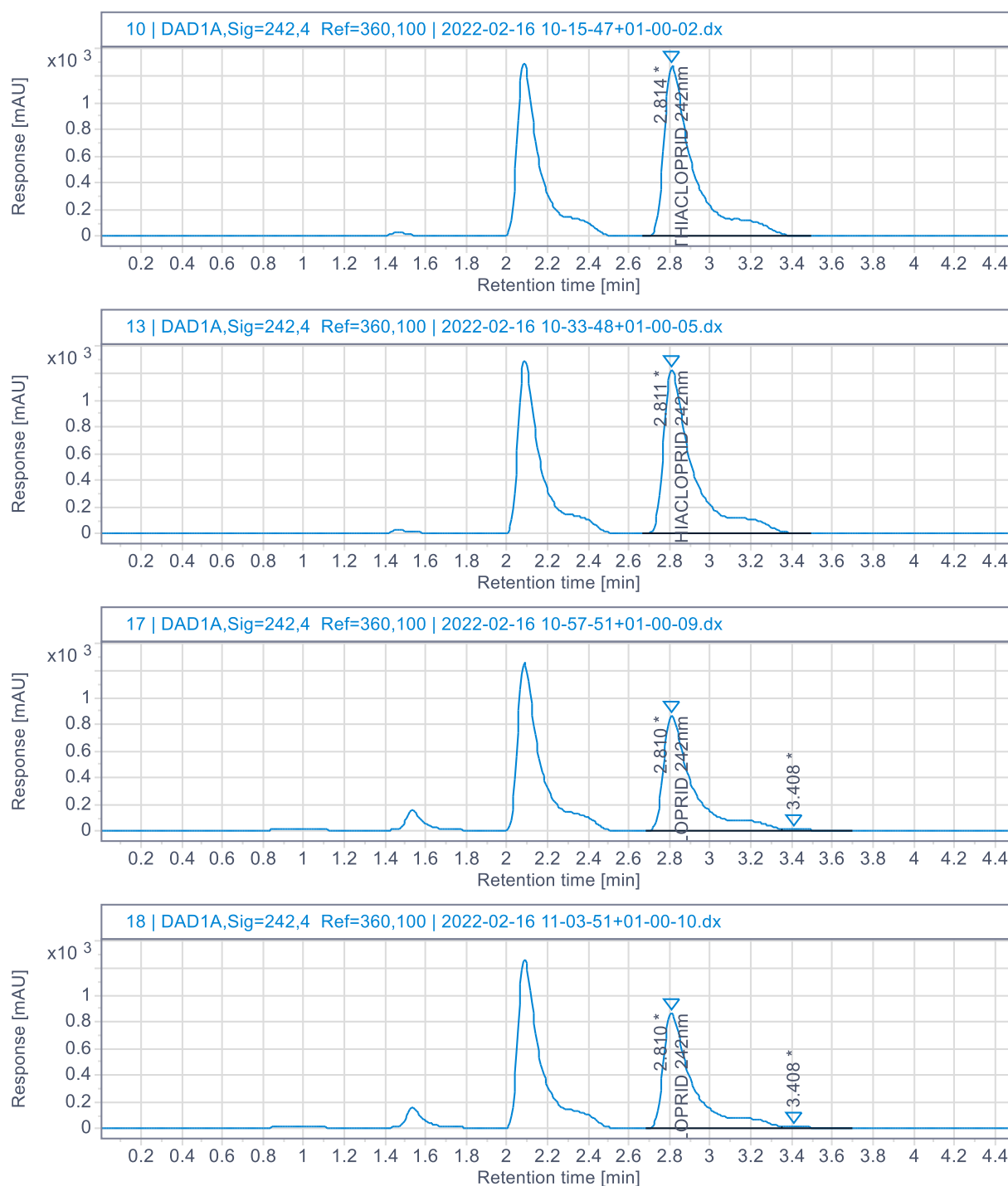


Tabla 0-6: Cromatograma HPLC del Tiacloprid en Exp 2

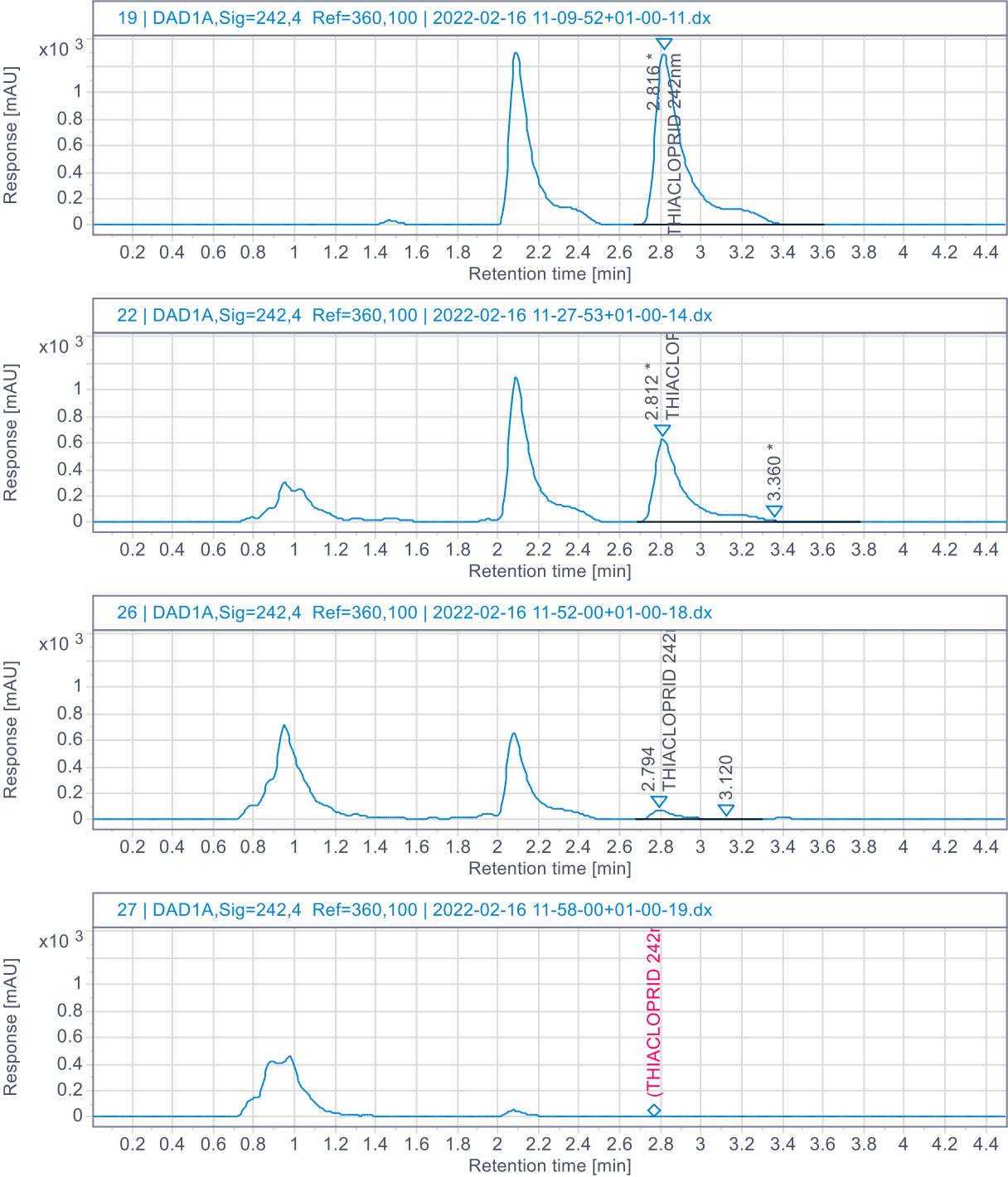


Tabla 0-7: Cromatograma HPLC del Tiacloprid en Exp 3

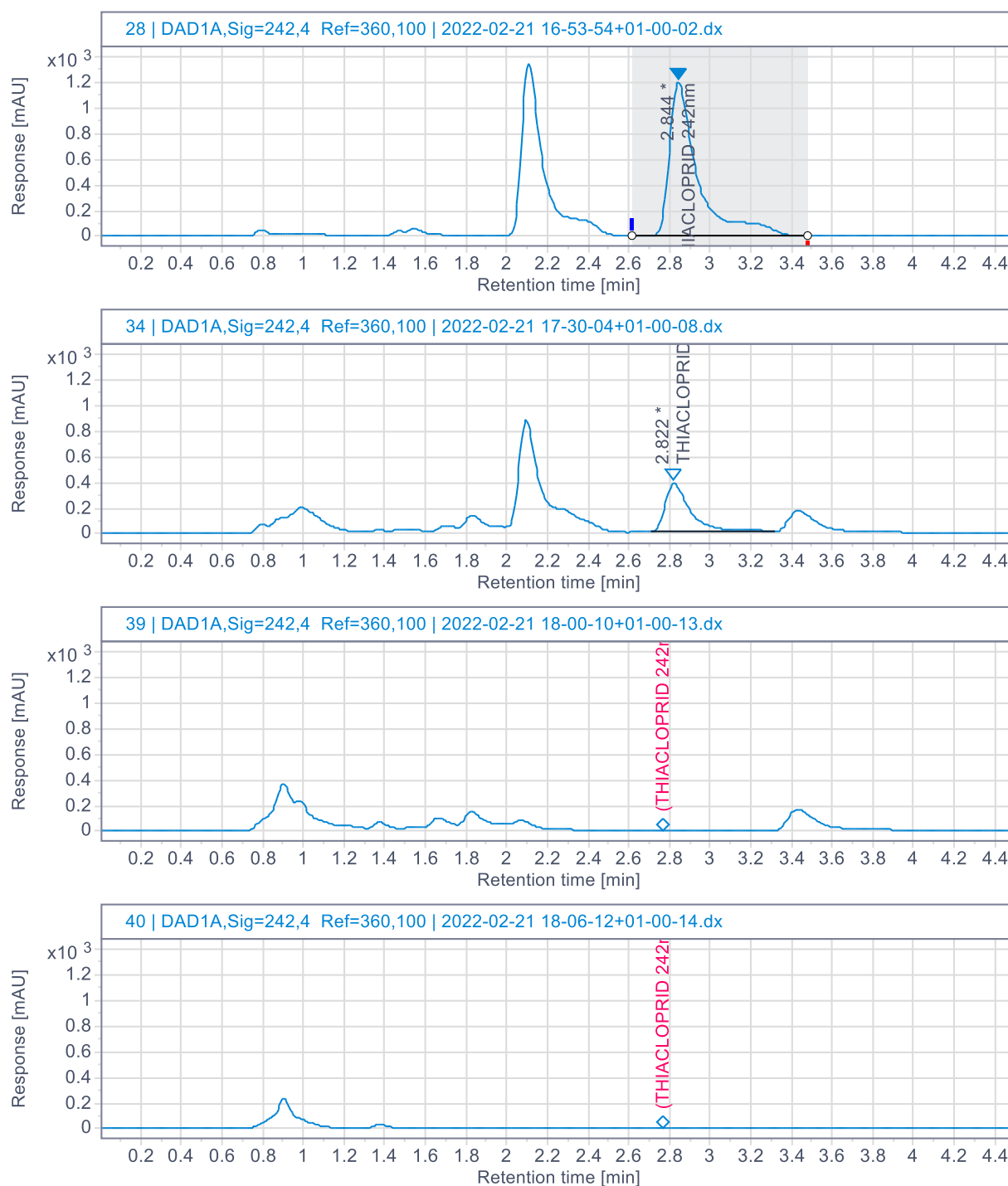


Tabla 0-8: Cromatograma HPLC del Tiachloprid en Exp 4