

Procedimientos para la evaluación de la degradación de contaminantes en agua mediante TAOs

Sixto Malato

(sixto.malato@psa.es)

**Plataforma Solar de Almería , TABERNAS-Almería
SPAIN**



SOLAR SAFE WATER

14 al 17 de Octubre de 2005 - Iguazú - Misiones - República Argentina

- **Introducción**
- **Estudio de cinéticas de degradación**
- **Grado de mineralización**
- **Toxicidad**
- **Biodegradabilidad**
- **Técnicas de Extracción**
- **GC-MS, LC-MS**

Substancias biodegradables:

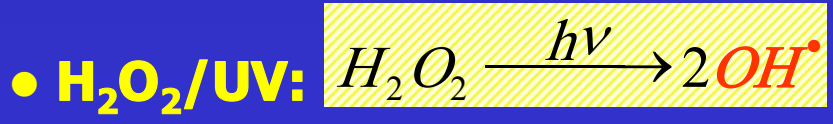
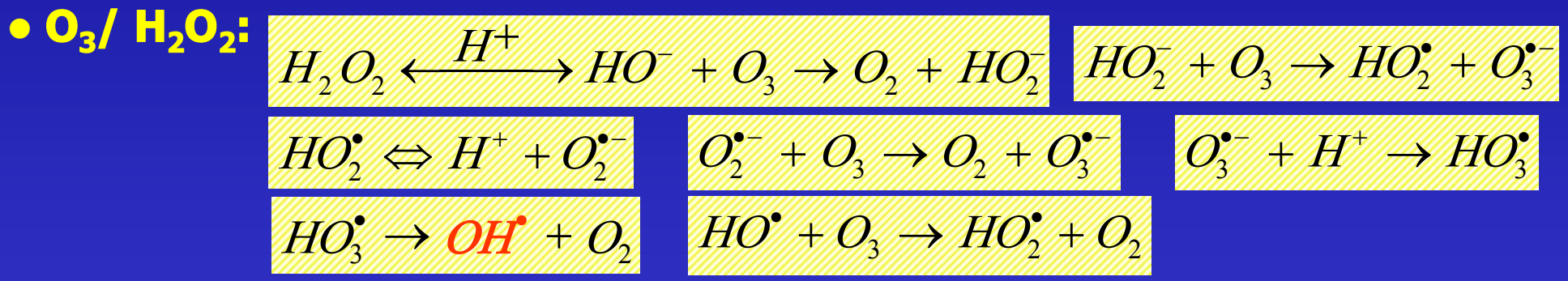
- Biofiltros, fangos activados, etc

Sustancias no biodegradables se caracterizan por:

- Si no son tóxicas: recalcitrantes al biotratamiento
- Toxicidad aguda
- Toxicidad crónica



Introducción



EVOLUCIÓN FUTURA DE LA FOTOCATÁLISIS PARA EL TRATAMIENTO DE COMPUESTOS NO BIODEGRADABLES

COLECTORES SOLARES

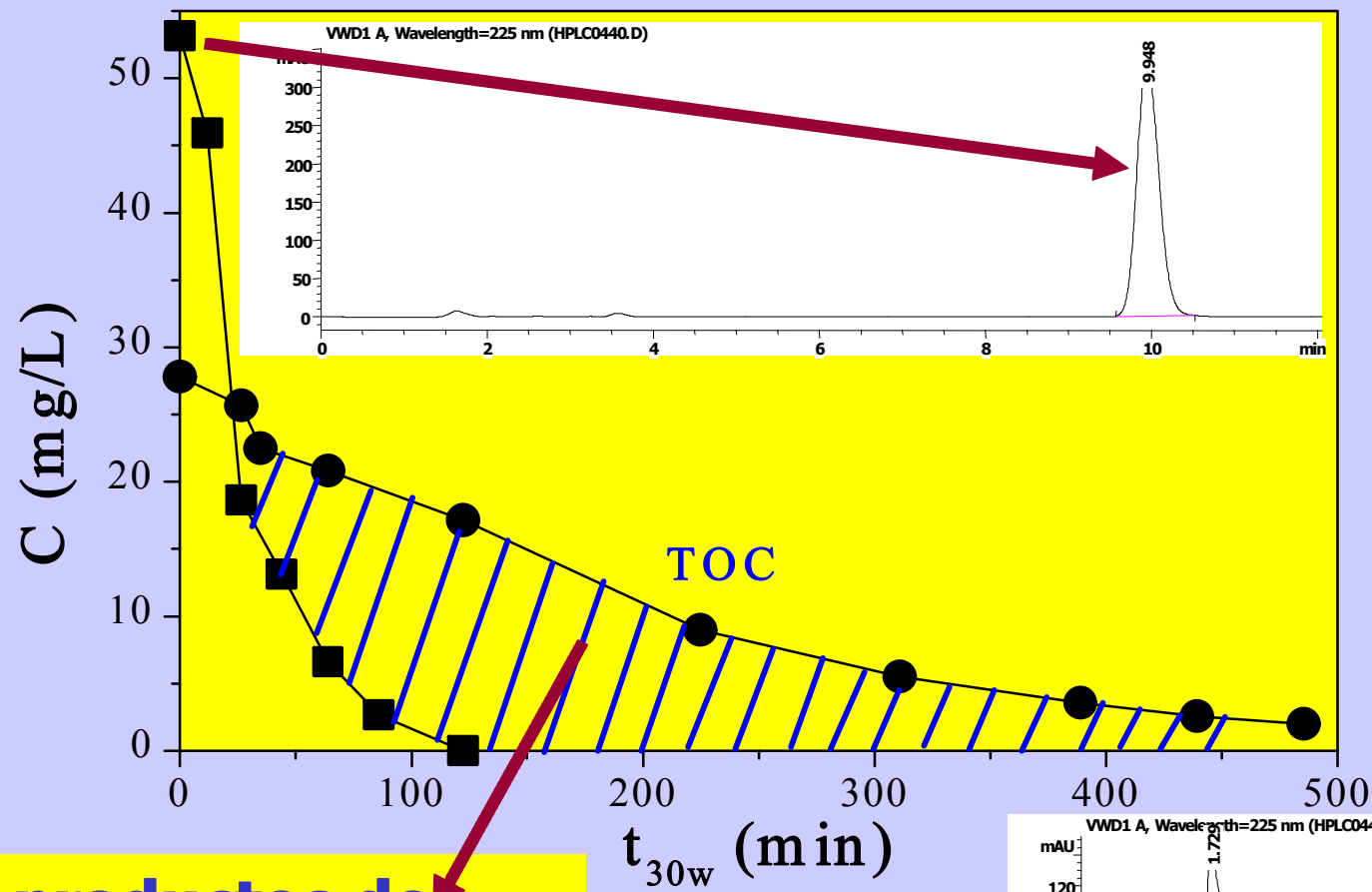
CATALIZADORES

APLICACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS AVANZADAS Y BIOTOXICIDAD

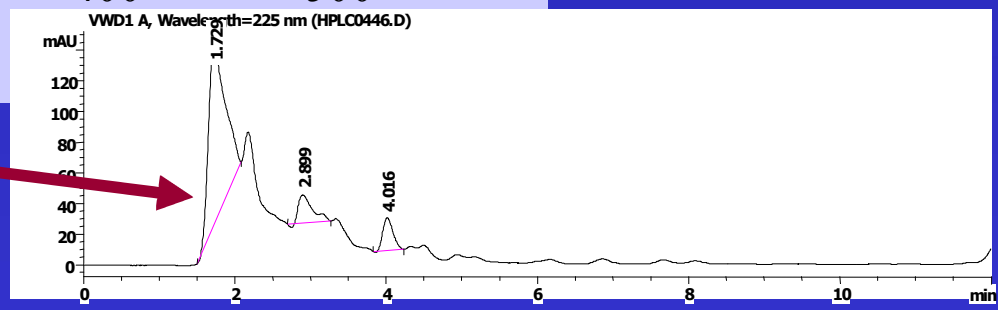
COMBINACIÓN CON OTRAS TECNOLOGÍAS DE DEPURACIÓN DE AGUAS

DESARROLLO DE APLICACIONES PARA EL TRATAMIENTO DE COMPUESTOS NO BIODEGRADABLES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS

Introducción



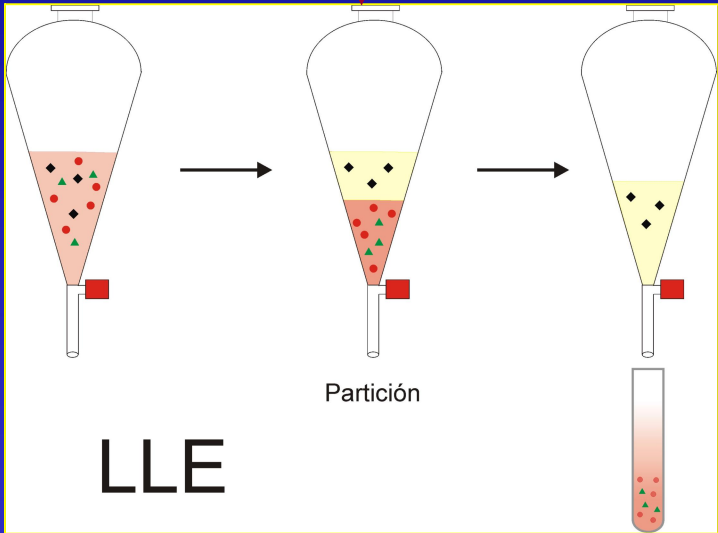
productos de degradación (PDs)



Evaluación de la degradación de contaminantes



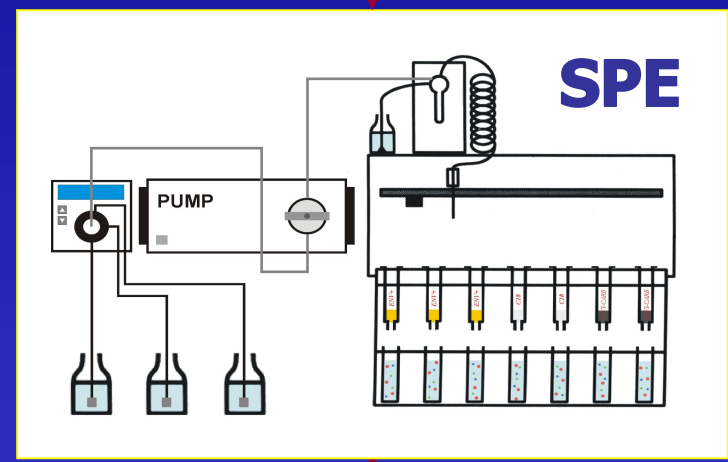
Muestra de agua tratada mediante AOP



Extracción L-L

**COT
DQO/DBO
TOXICIDAD**

**LC-IC
LC-UV**



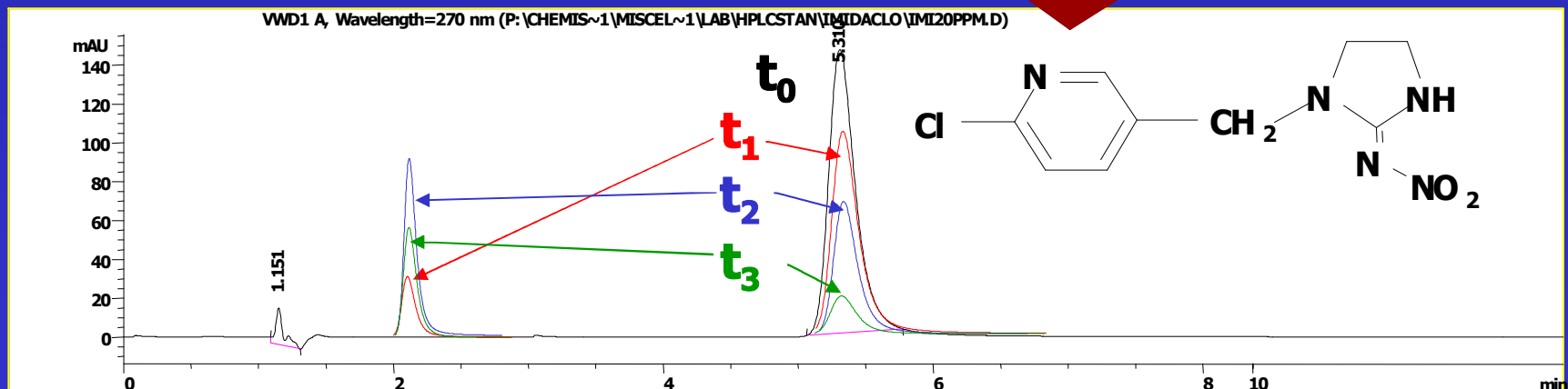
Extracción S-L

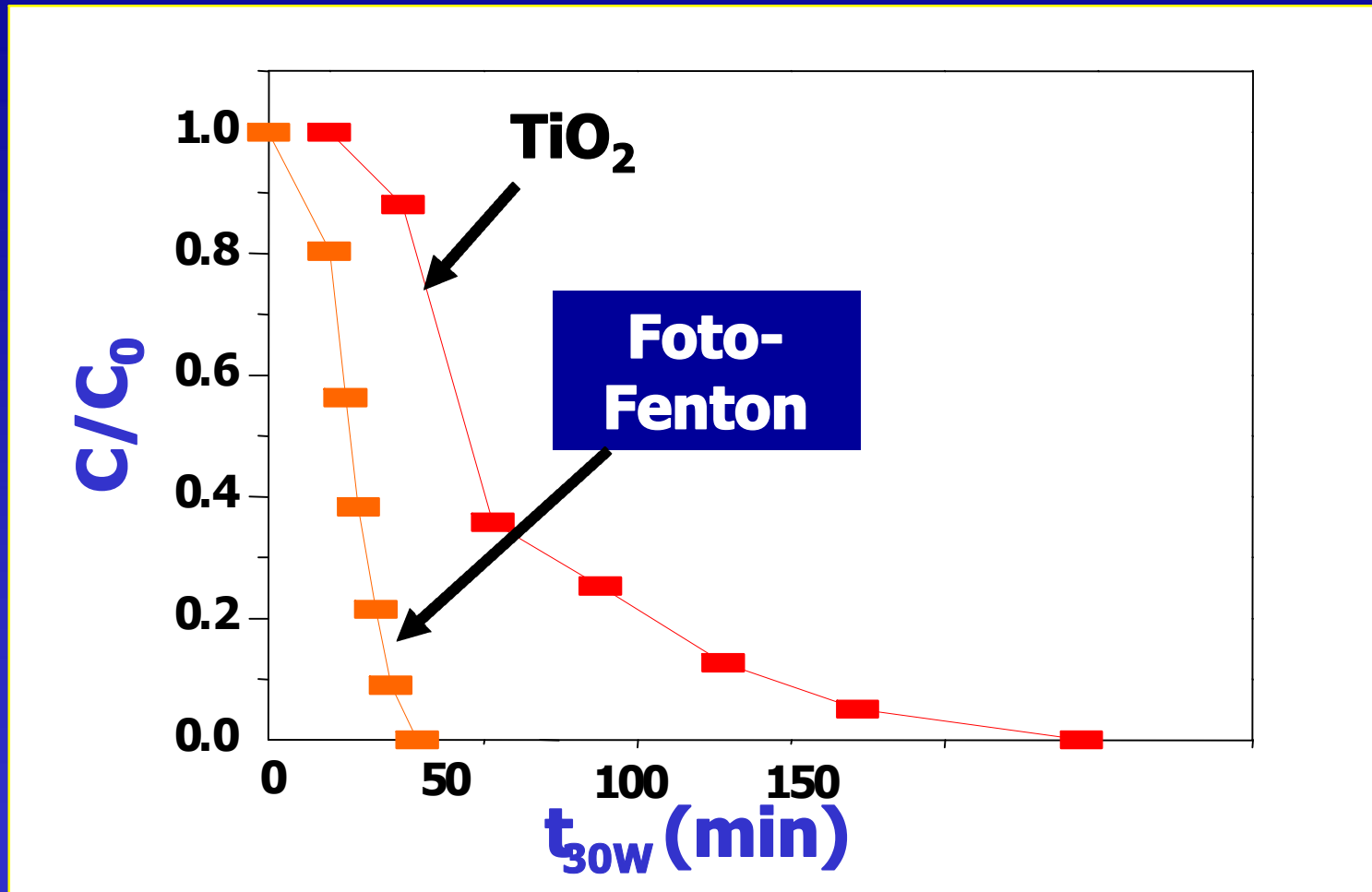
**GC-MS
LC(API)-MS
GC-AED**



LC-UV

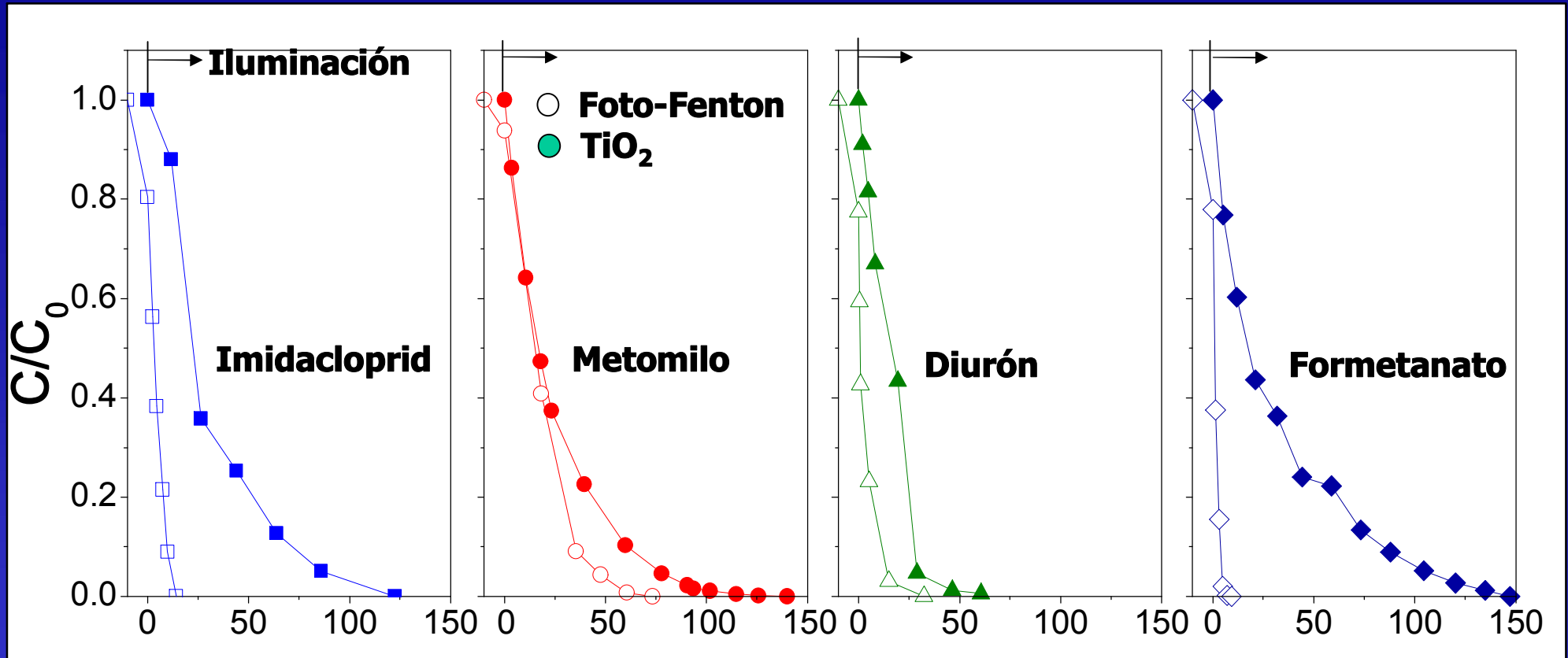
- Seguimiento del contaminante inicial
- Inyección directa





➤ Comparación de TAOs

Estudio de cinéticas de degradación



➤ Comparación de contaminantes

Foto-Fenton

Formetanato > Imidacloprid > Diurón > Metomilo

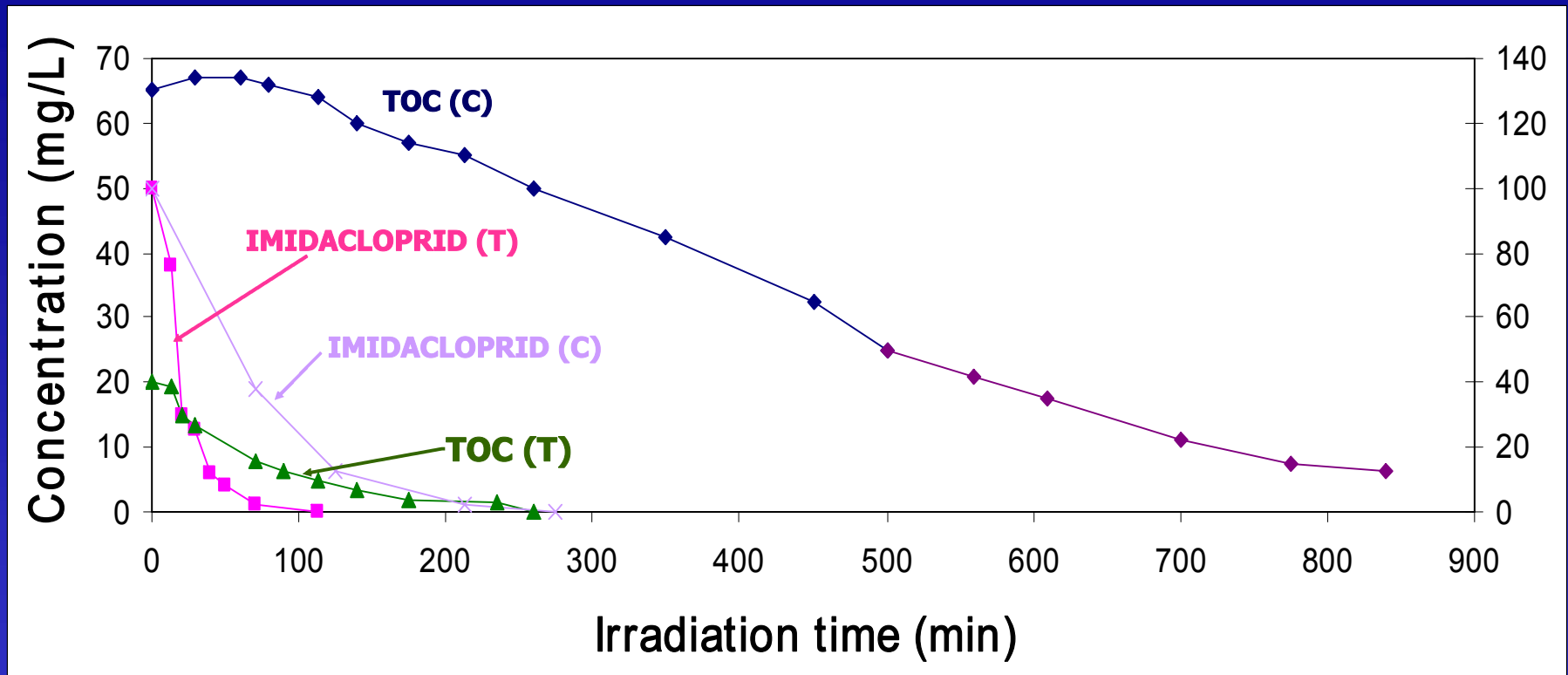
TiO₂

Diurón > Metomilo > Imidacloprid > Formetanato



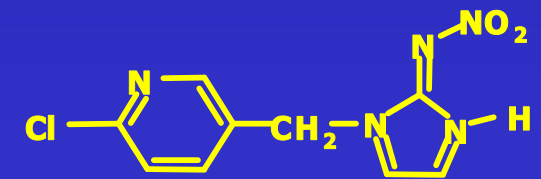
TOC

- **Análisis de carbono orgánico total**
- **Inyección directa (filtración 0,22 mm)**
- **TOC inicial congruente con C_0**

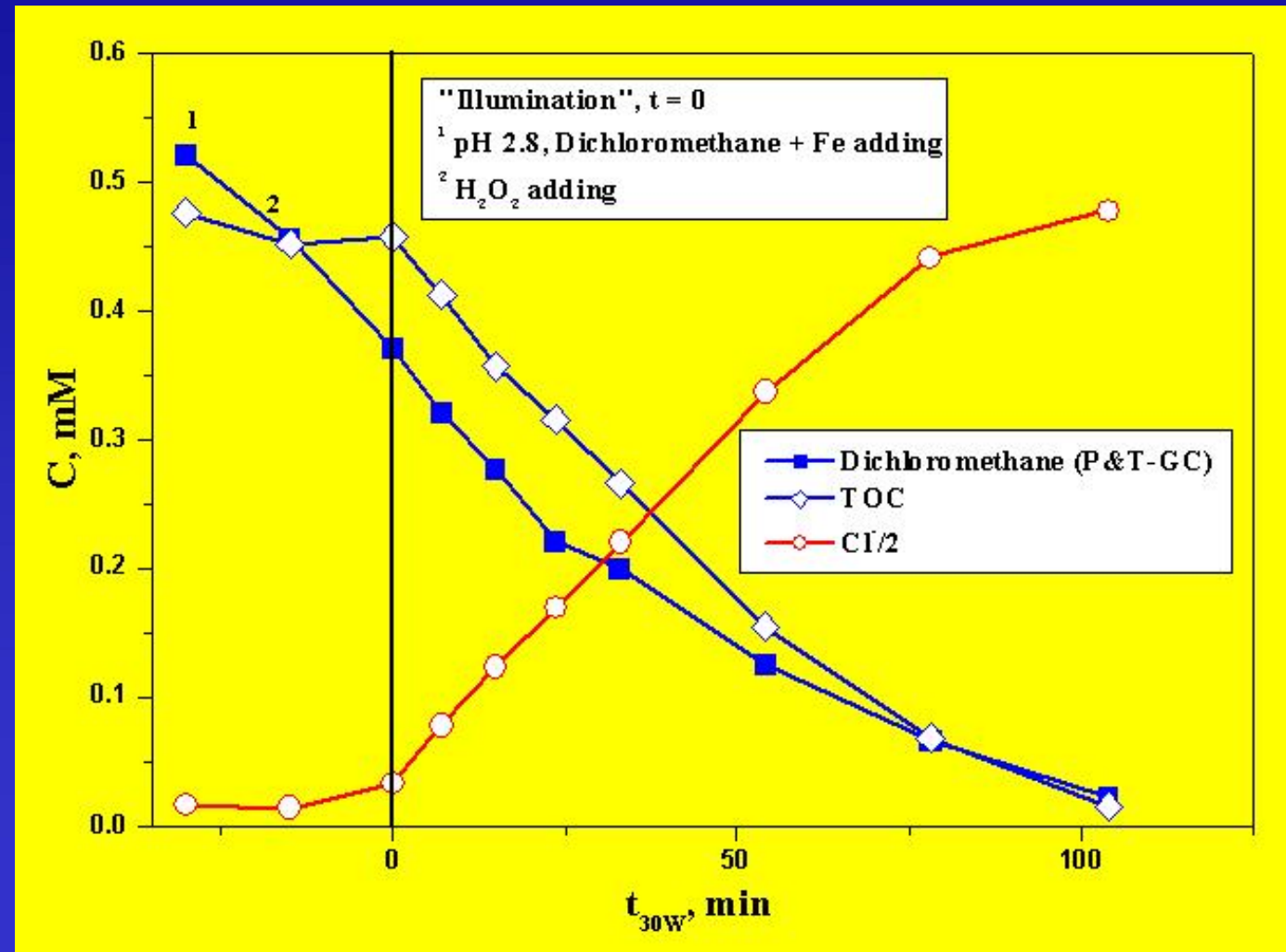


Cinéticas de degradación y evolución del TOC:

- **Formulado comercial (C)**
- **Producto técnico (T)**



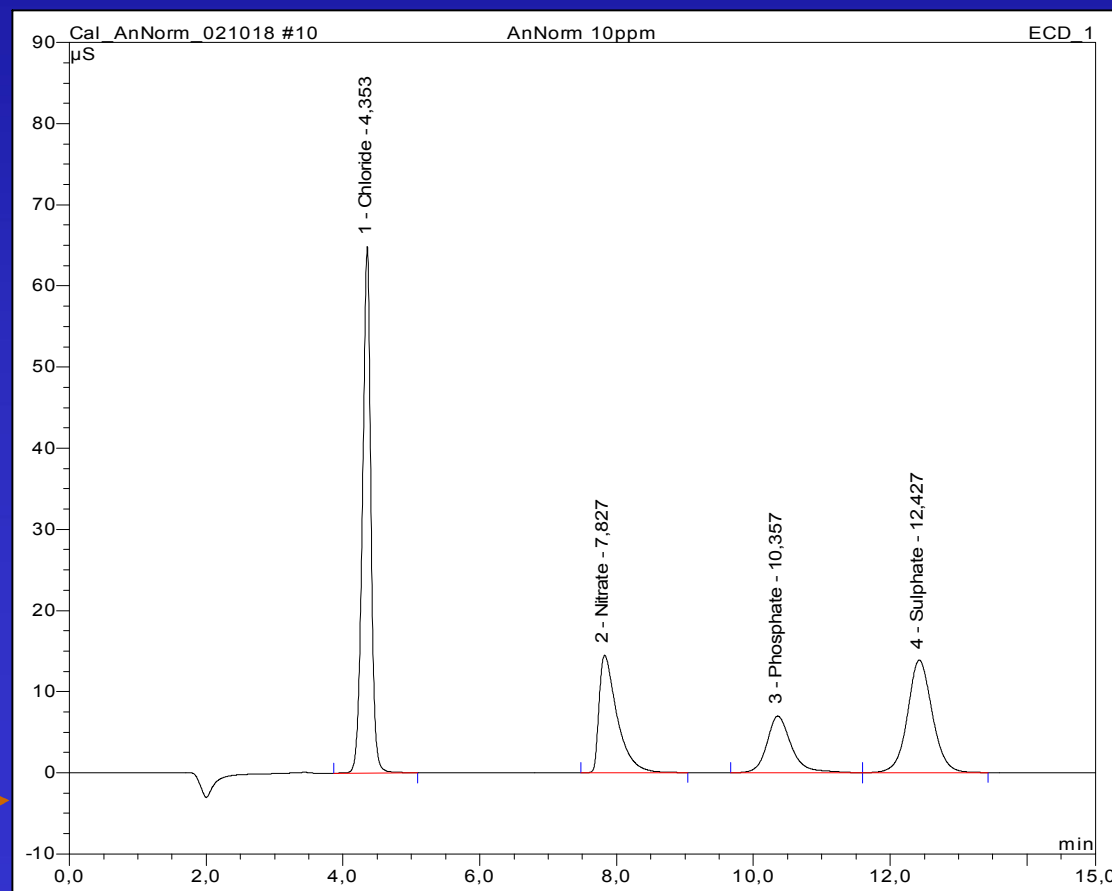
➤ Seguimiento de contaminantes simples y/o "difíciles" de analizar en agua: DCA, MTBE, disolventes clorados,...



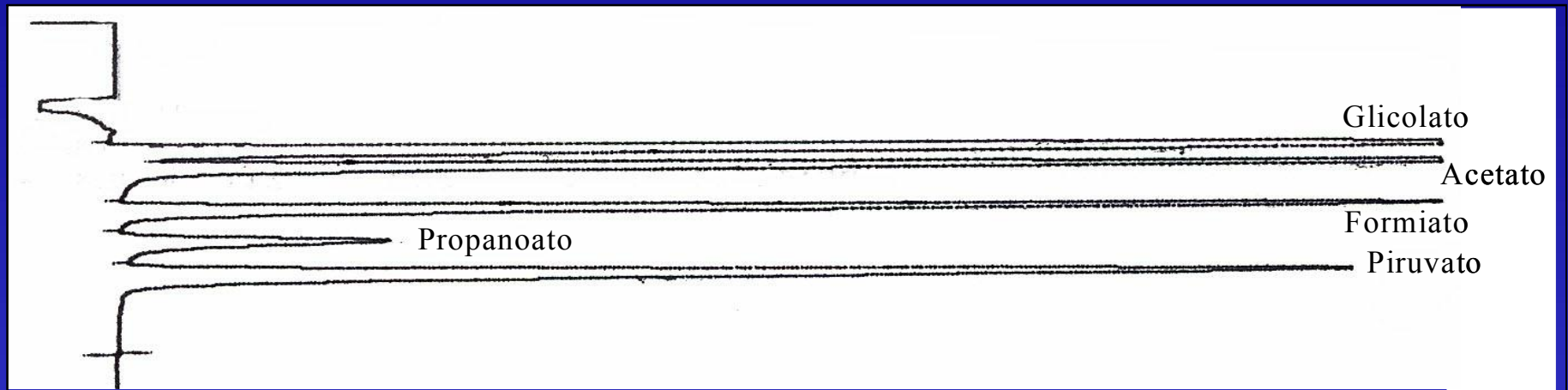
Determinación de iones inorgánicos



LC-IC

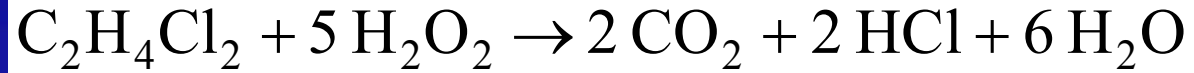


Determinación de iones orgánicos

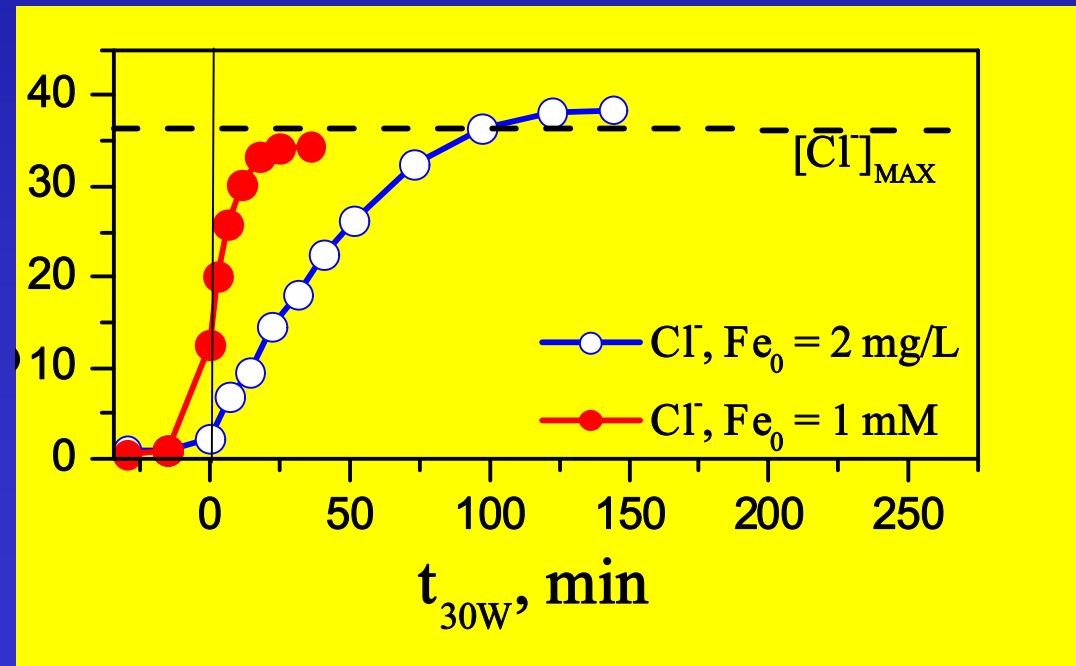
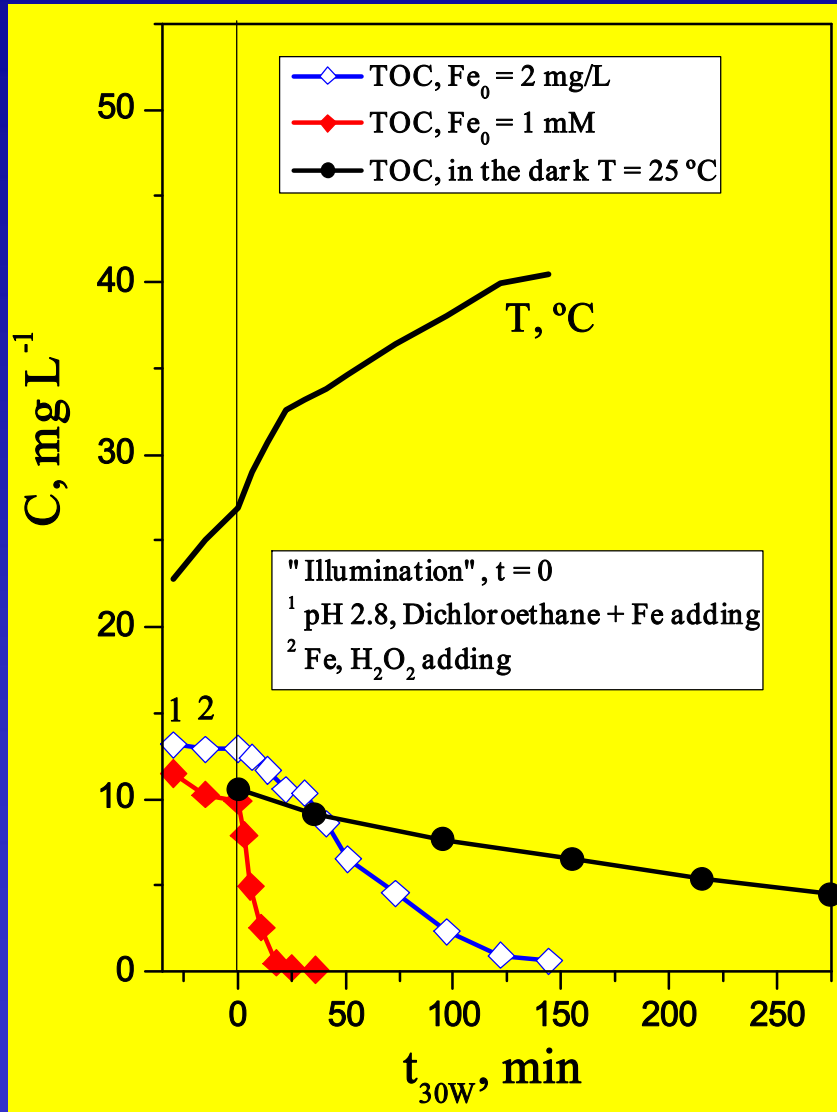


Ác.Carboxílicos determinados IC	Tiempo Retención t_R (min)	Coefficiente de Regresión Lineal	Rango Calibración (mg/L)
Glicolato	8.47	0.9996	0.1-10
Acetato	9.07	0.9987	0.1-10
Formiato	9.49	0.9996	0.1-10
Propanoato	11.28	0.9993	0.1-10
Piruvato	12.66	0.9998	0.1-10
Oxalato	8.89*	0.9994	0.1-10

Grado de mineralización



C_A - final congruente con C_0



➤ Formación de iones inorgánicos

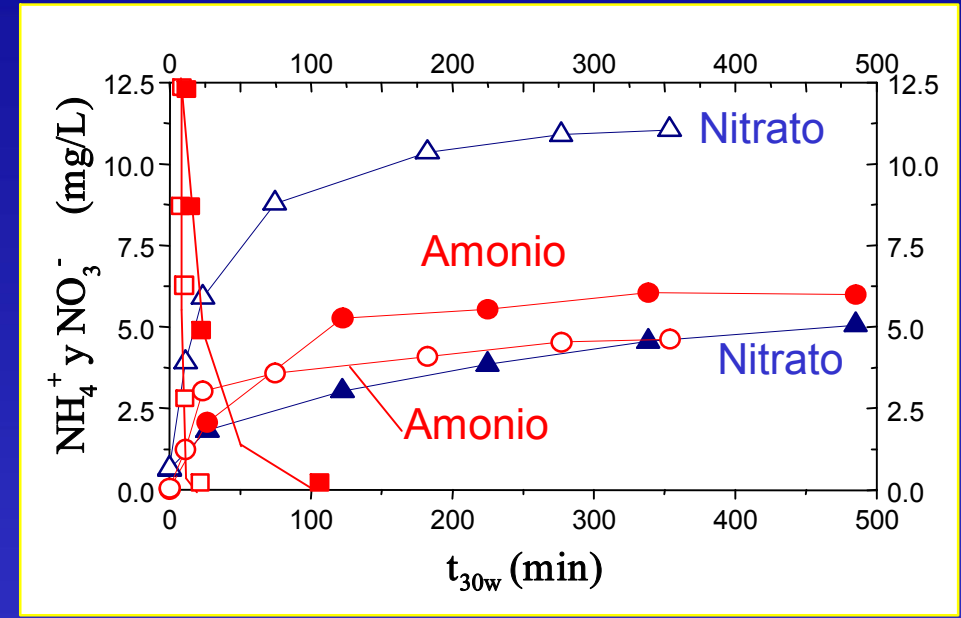
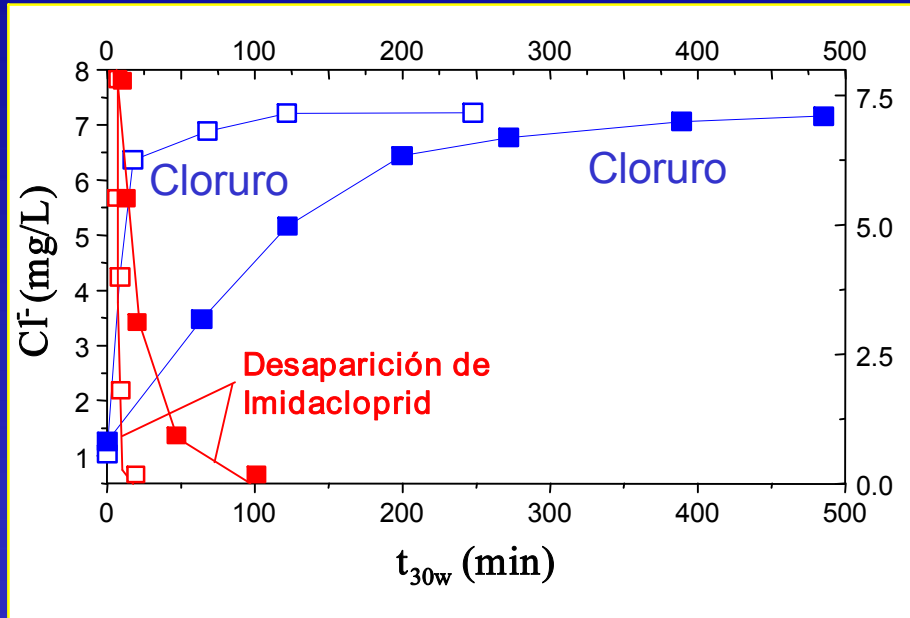
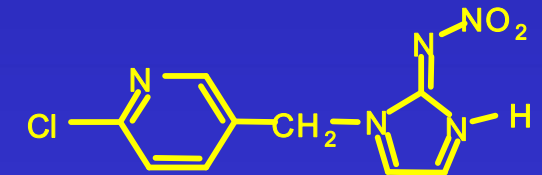
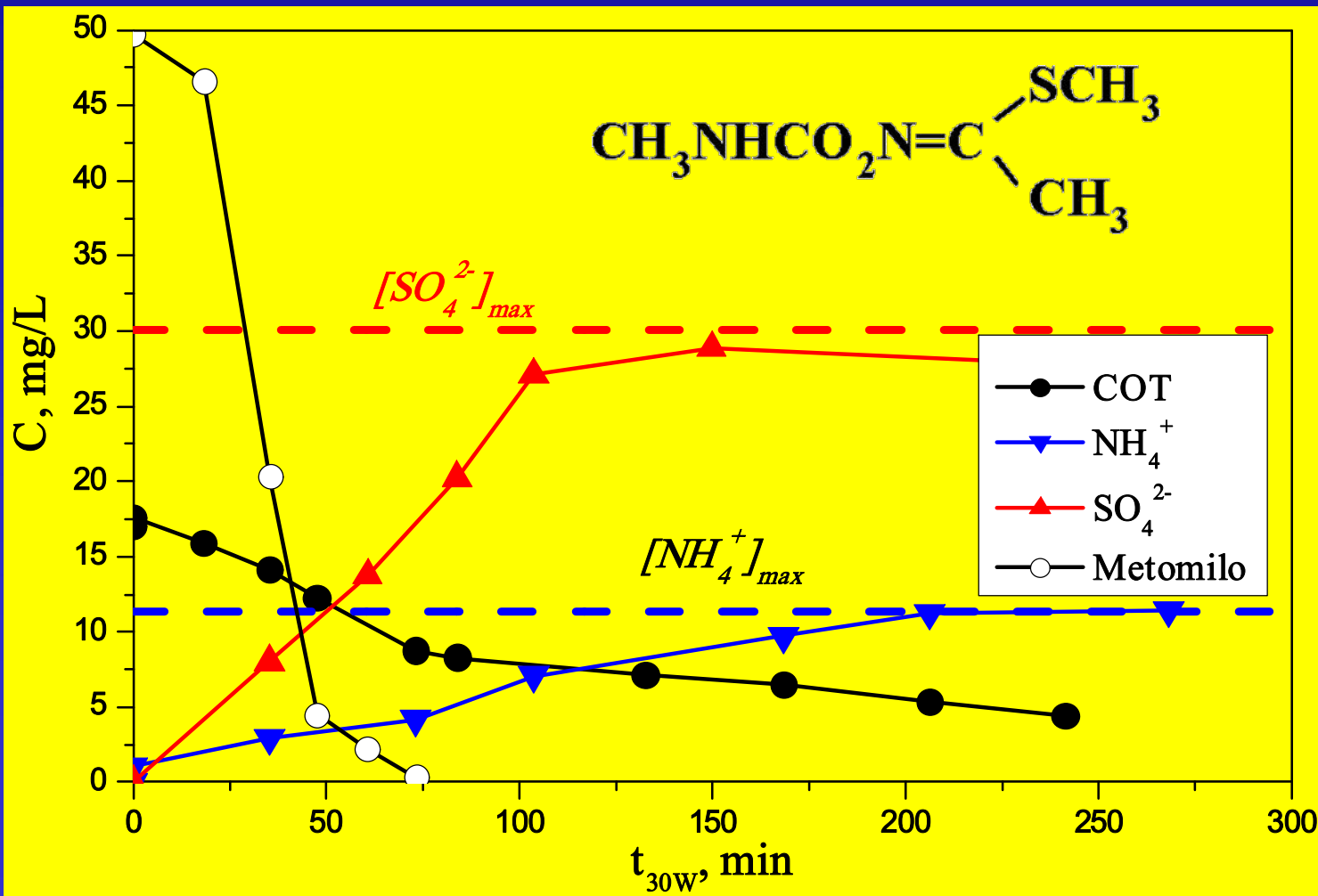


Foto-Fenton (símbolos huecos)

TiO₂-Fotocatálisis (símbolos sólidos)





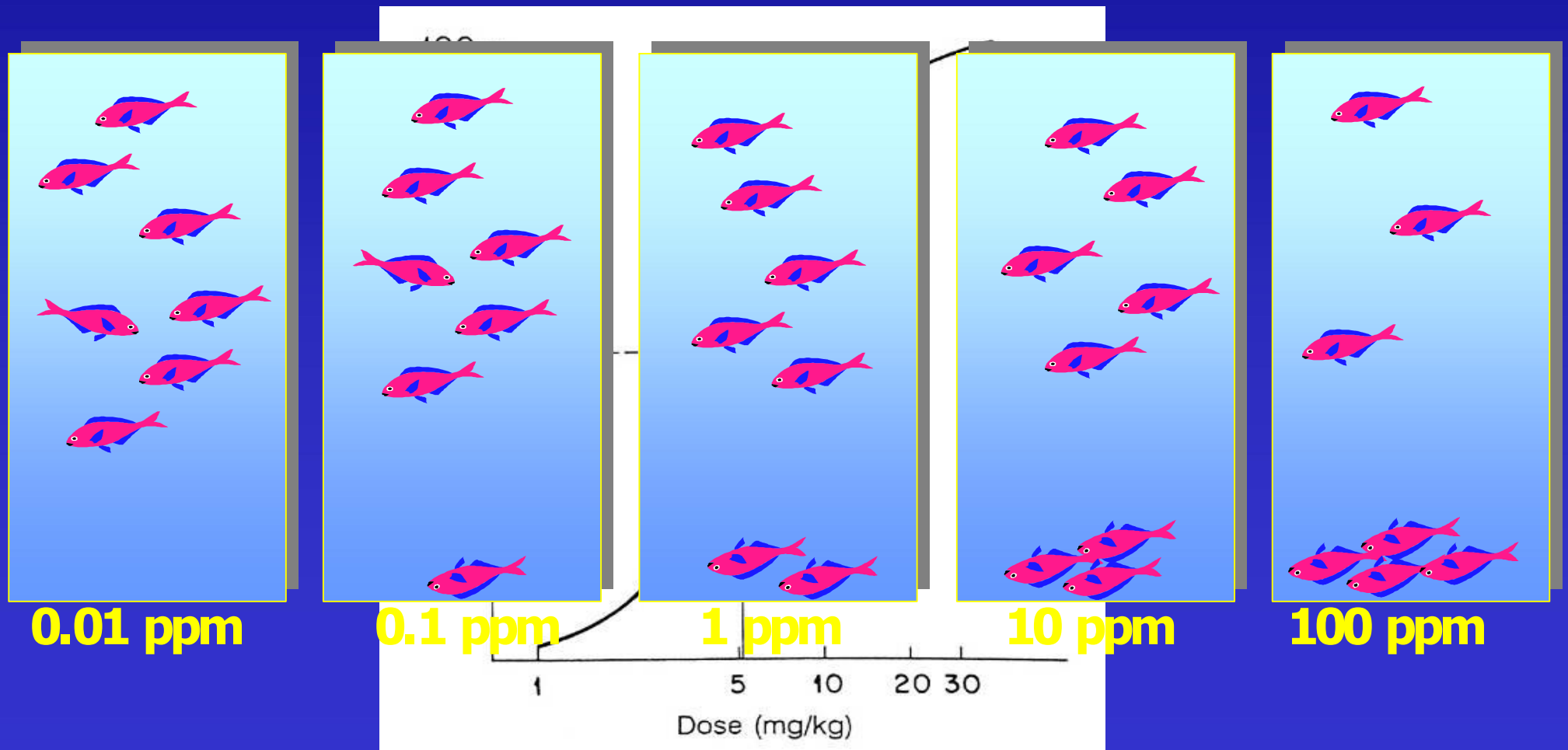
➤ Balance de materia

Bioensayos de toxicidad

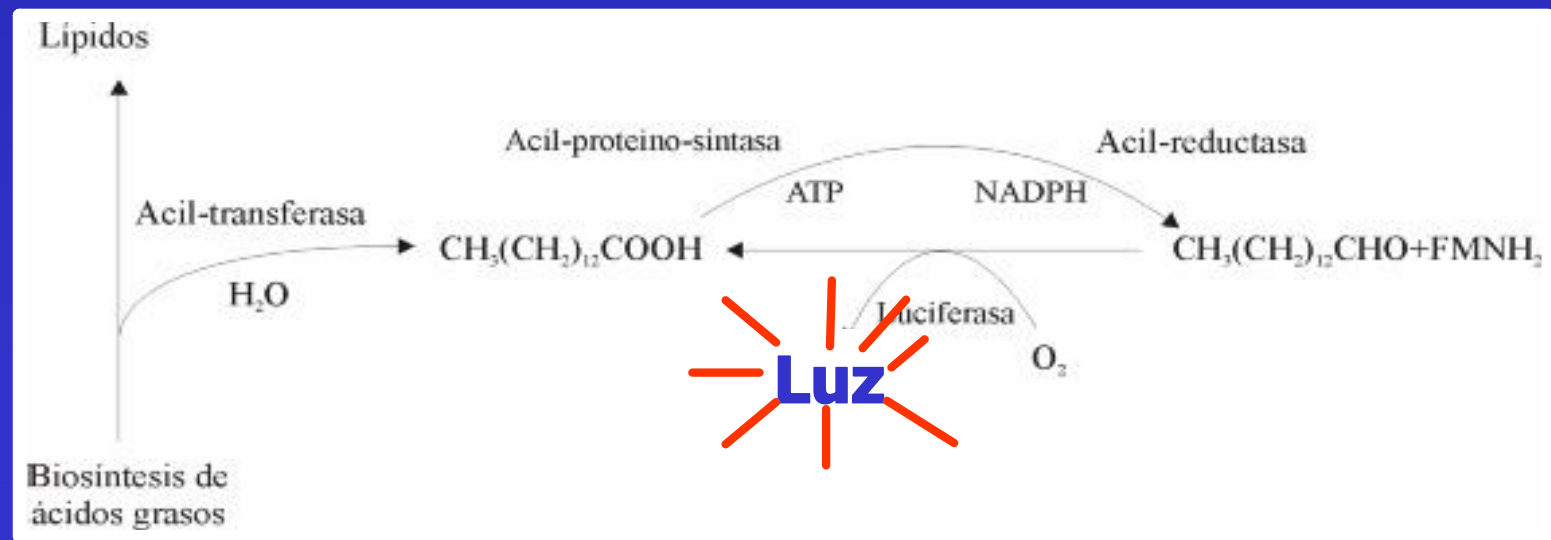
- **Se basan en el efecto tóxico que algunas sustancias generan sobre determinados organismos.**
- **Permiten predecir los efectos tóxicos de los contaminantes sobre los ecosistemas, por extrapolación.**
- **Los bioensayos realizados con organismos acuáticos incluyen cuatro grupos representativos del ecosistema marino o fluvial: plantas, invertebrados, peces y sistemas infra-organismos.**
- **Una adecuada evaluación toxicológica debe incluir una batería de bioensayos representativos de los posibles impactos toxicológicos (medida "universal").**

Toxicidad

EC₅₀, “Concentración efectiva” (mg L⁻¹). Concentración de contaminante a la cual el factor de respuesta del microorganismo decae al 50%



Bioensayo basado en la luminiscencia de *Vibrio Fischeri*



Bioensayo de movilidad de *Daphnia Magna* Daphtoxkit™

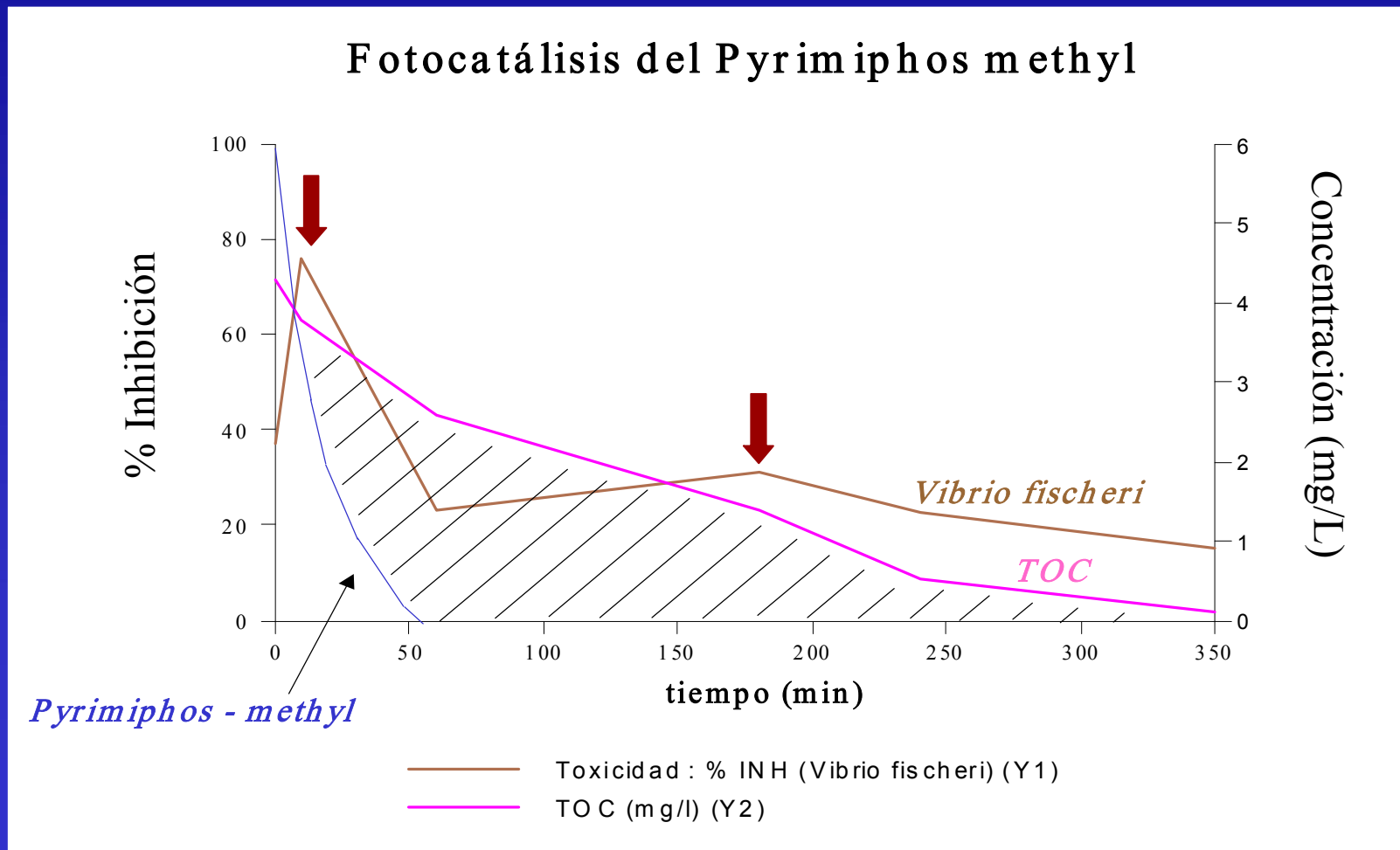


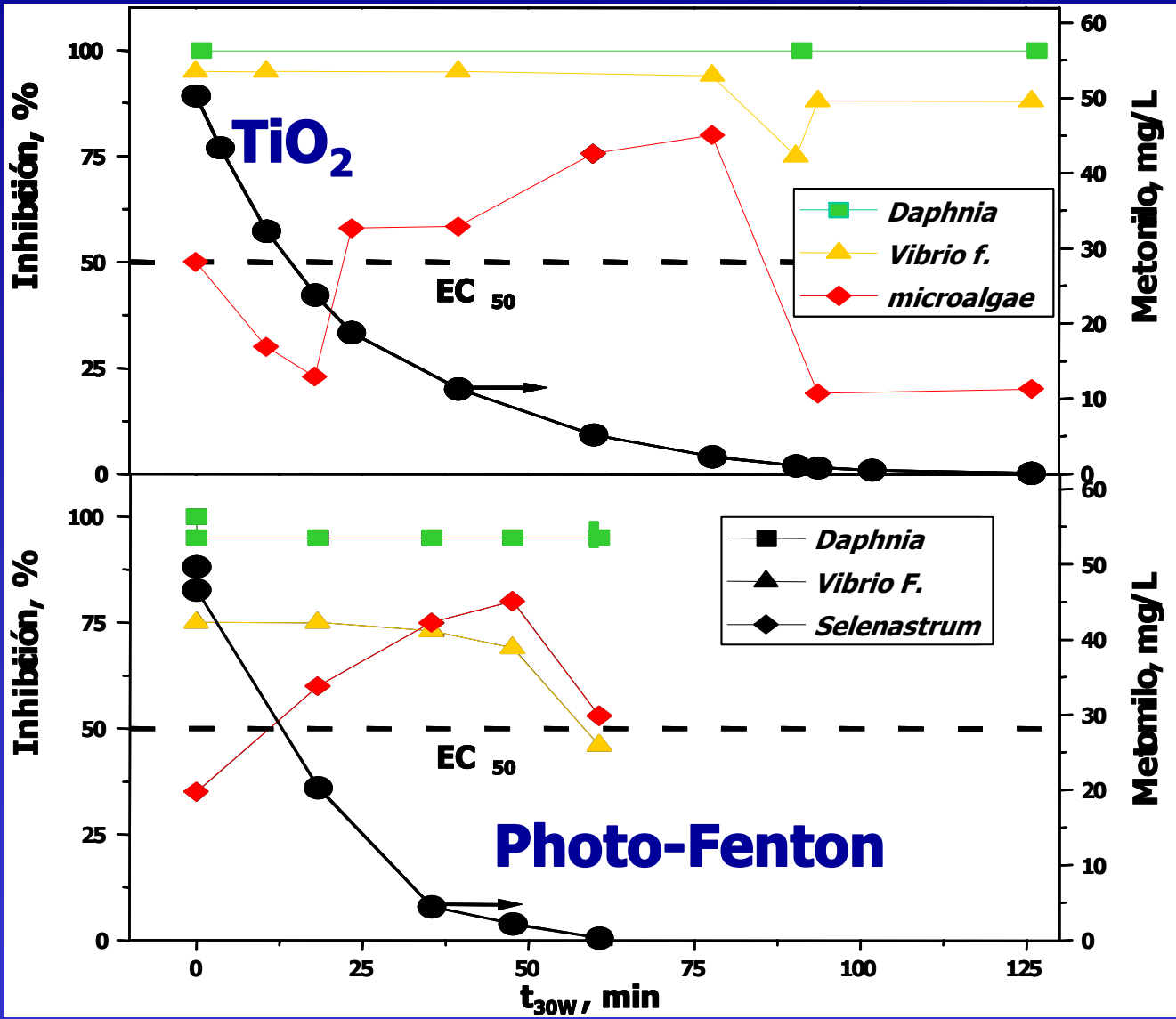
Bioensayo basado en la inhibición del crecimiento de la microalga *Selenastrum Capricornotum*

Algaltokit™



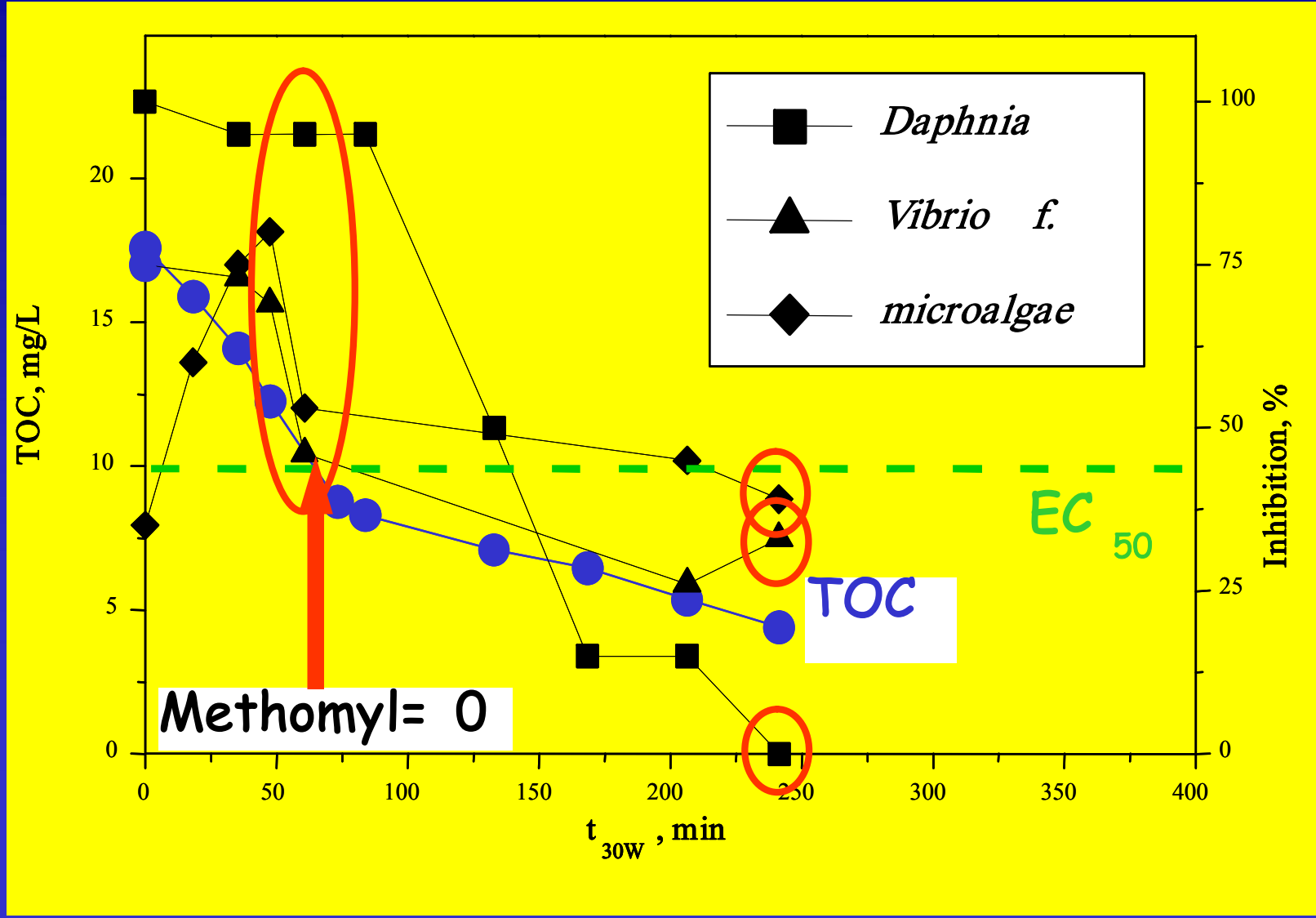
Ensayos de Toxicidad Aguda (*Vibrio fischeri*)



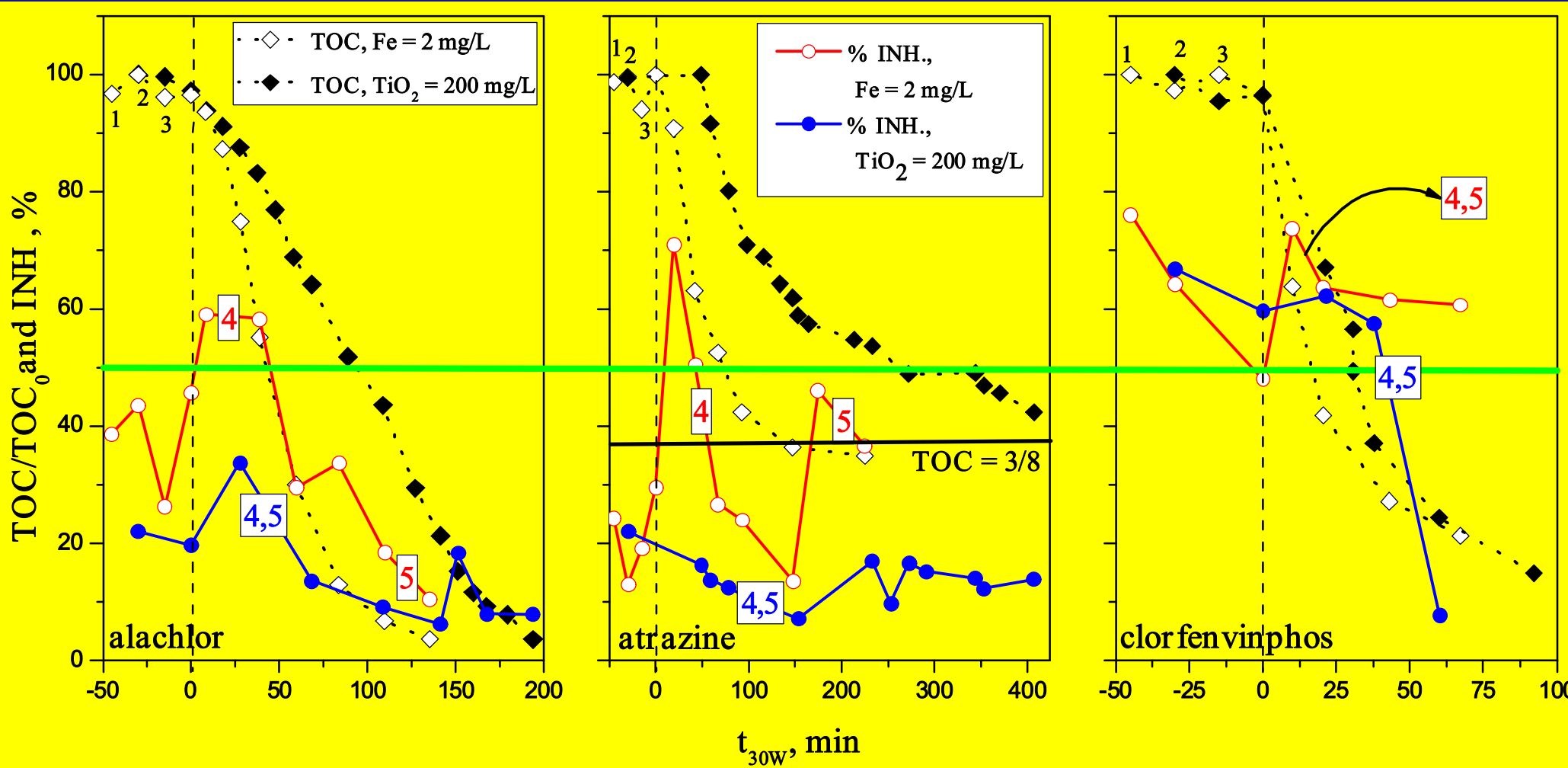


La desaparición de Metomilo no garantiza la detoxificación

Toxicidad

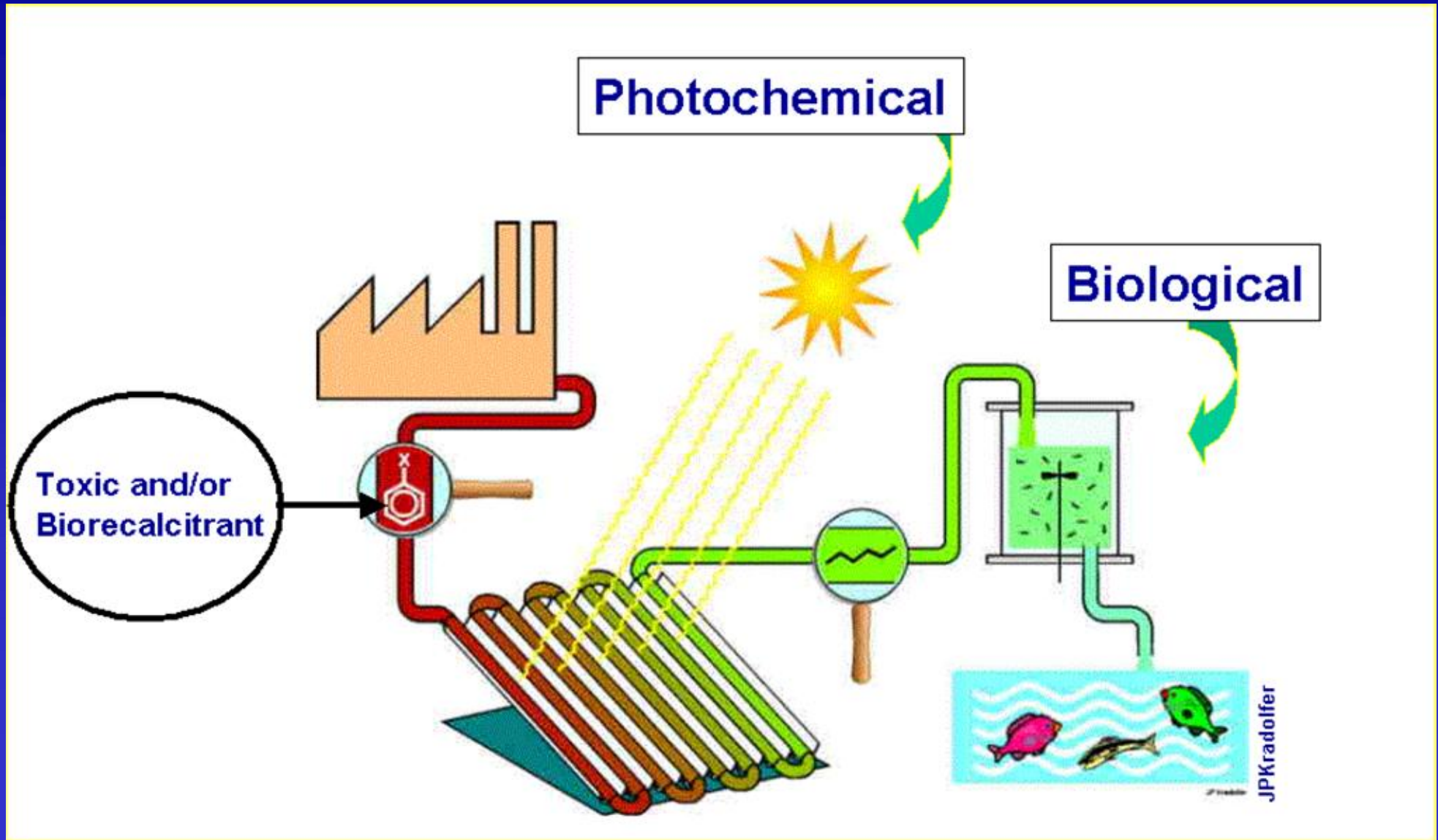


Toxicidad

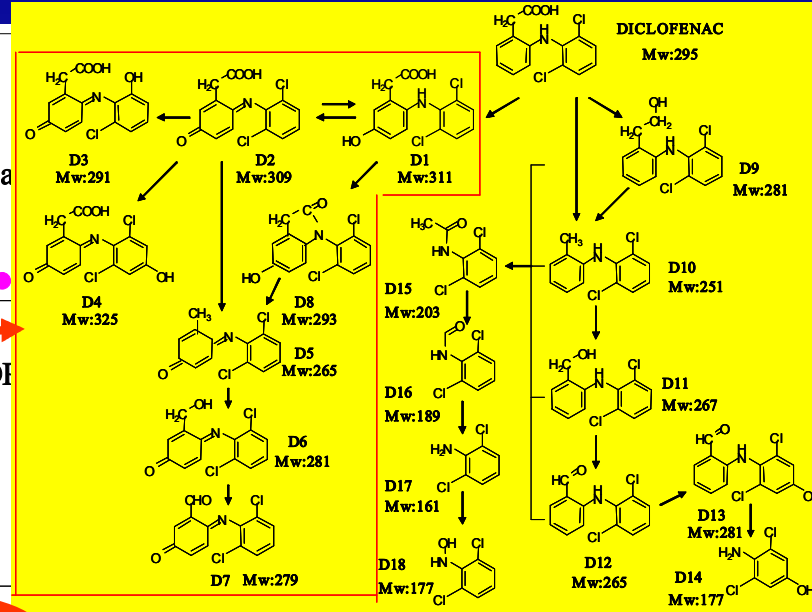
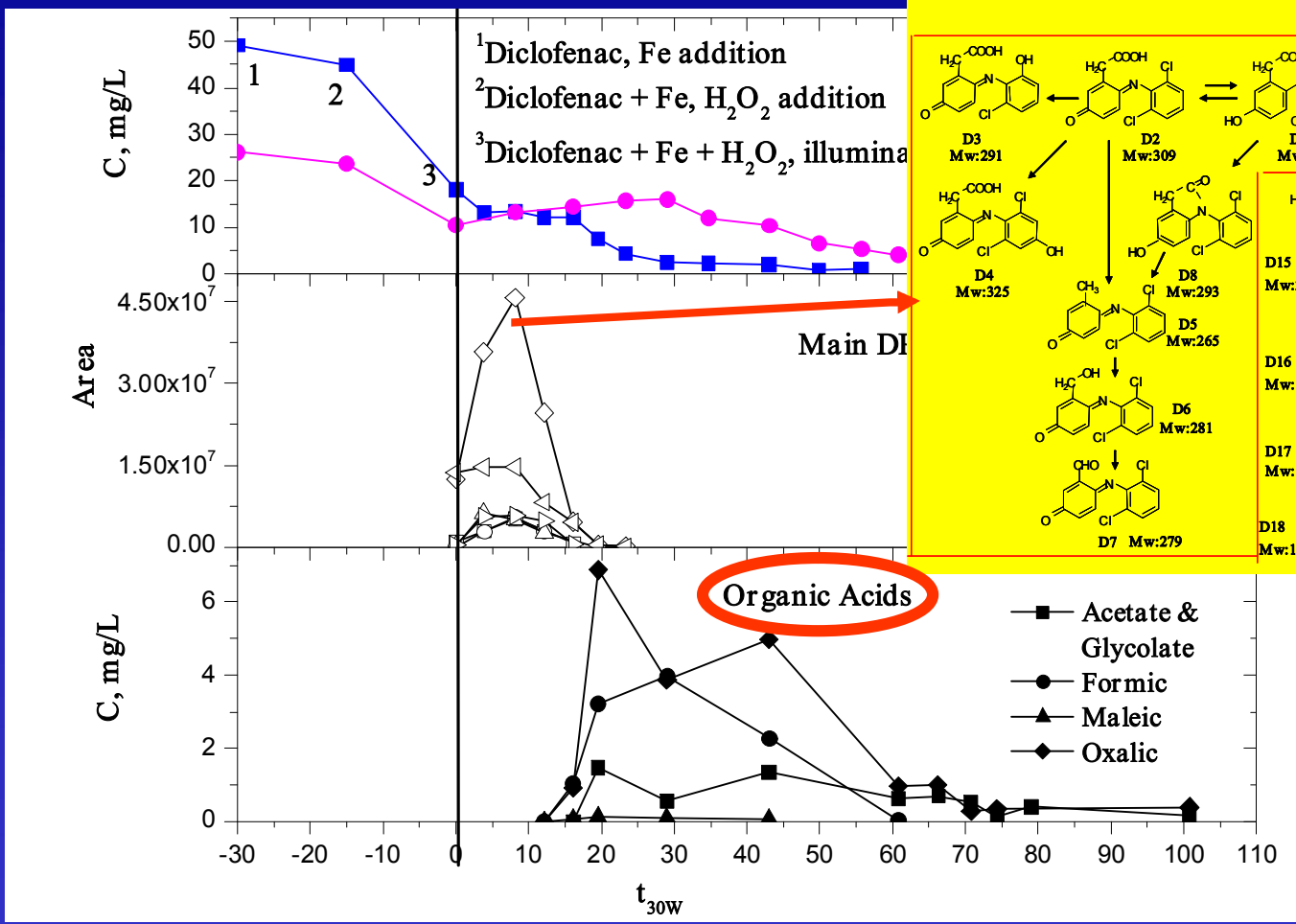


(4) Descomposición total de contaminante.

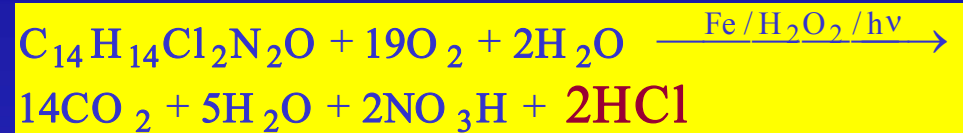
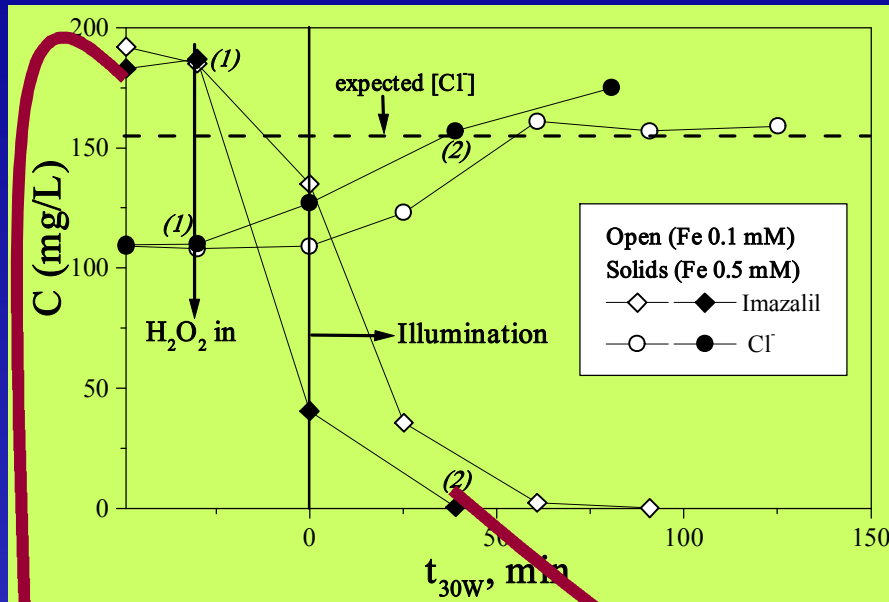
(5) Aparición de Cl- completada



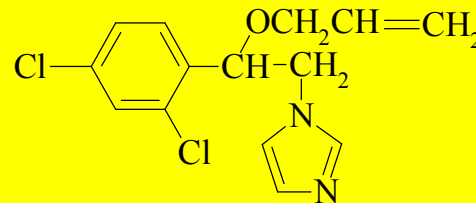
Biodegradabilidad



Agua residual de Cooperativa de Valencia tratada mediante Foto-Fenton

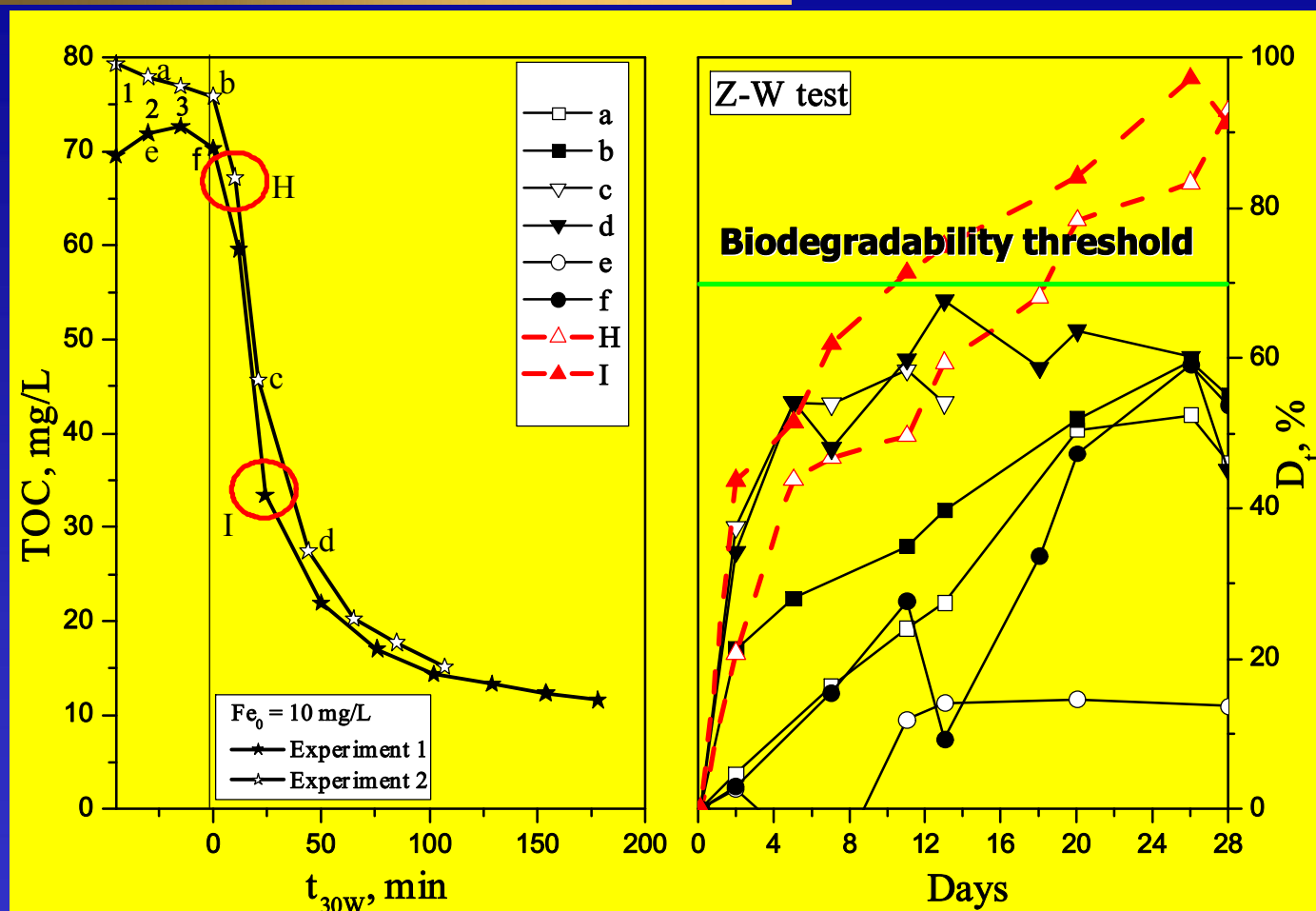


COD (mg/L)	950
BOD (mg/L)	0.00
BOD/COD ratio:	0.00
BOD/COD rating:	Very poor
pH	7.97
Imazalil (mg/L)	199.8
Conductivity (mS/cm)	1.606
Fe (mg/L)	1.63
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	--
Cl ⁻ (mg/L)	105
TOC (mg/L)	285
TIC (mg/L)	61.2



IMAZALIL

COD (mg/L)	119
BOD (mg/L)	64.3
BOD/COD ratio:	0.54
BOD/COD rating:	very good
pH	2.34
Imazalil (mg/L)	<0.1 mg/L
Conductivity (mS/cm)	2.89
Fe (mg/L)	5.64
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	760
Cl ⁻ (mg/L)	163
TOC (mg/L)	93.9
TIC (mg/L)	<1.0

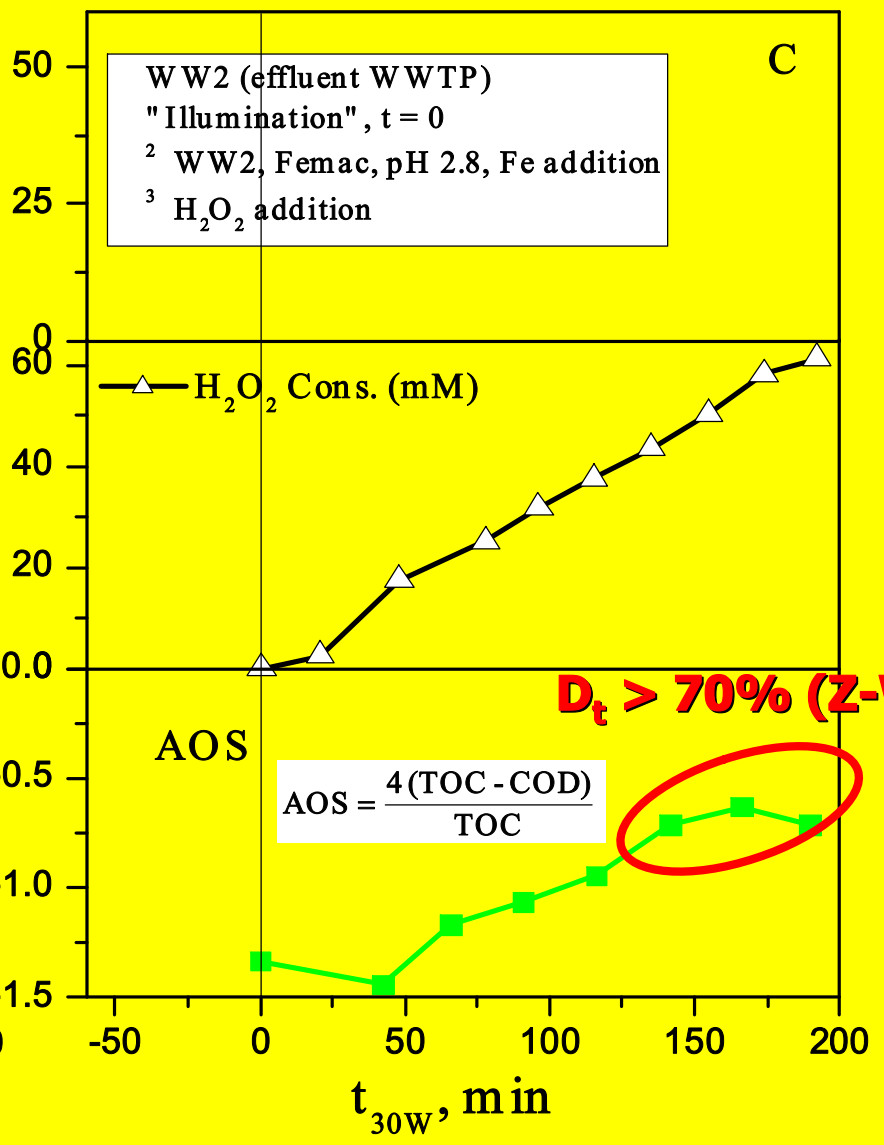
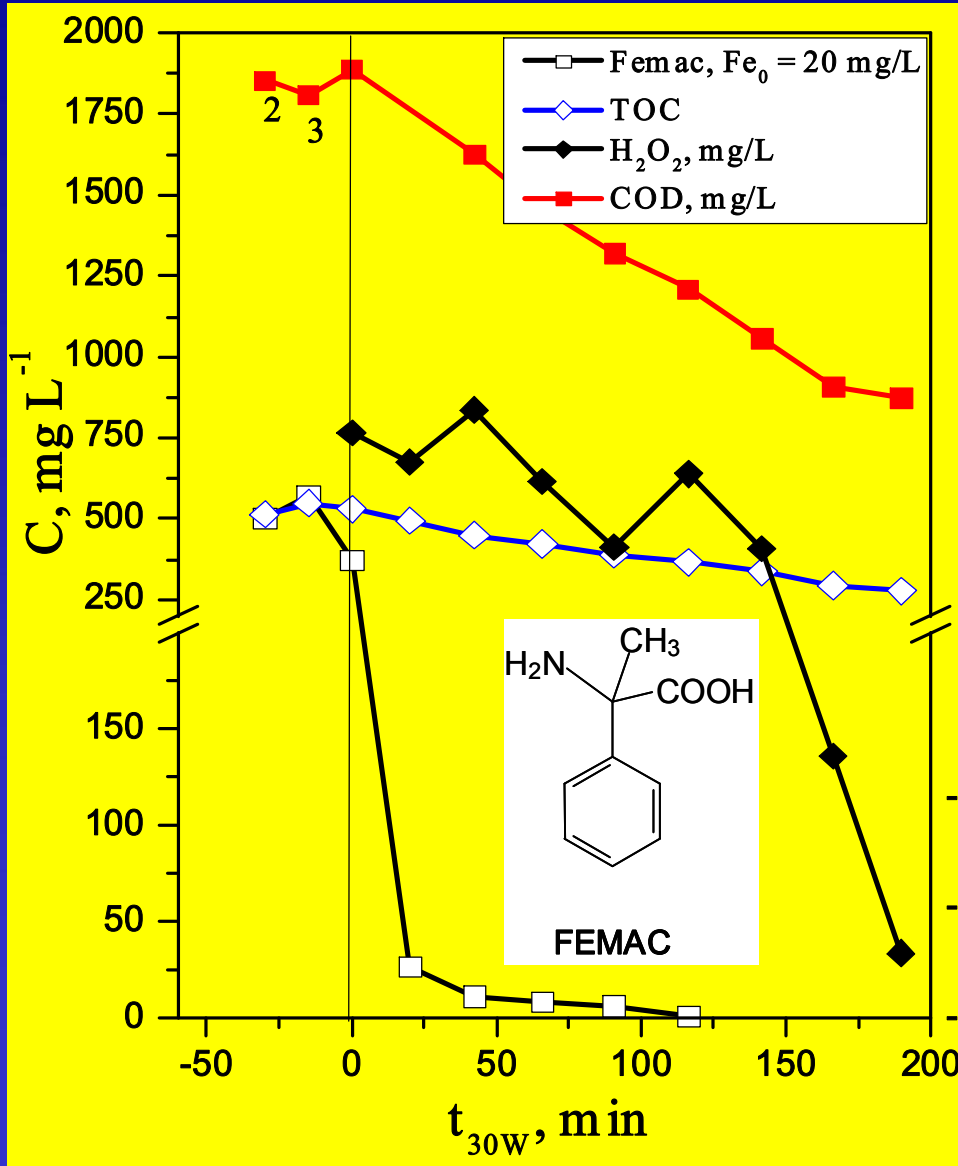


Zahn-Wellens test:
Evaluación de biodegradabilidad de plaguicidas solubles (PS de EU) (mezcla de alaclor, atracina, clorfenvinfos, diuron, isoproturon), mediante fangos activados de EDAR en distintas etapas de tratamiento mediante foto-Fenton

$$D_t = \left[1 - \left(\frac{COT_t - COT_b}{COT_a - COT_{ba}} \right) \right] \times 100$$

COT_t es el medido a tiempo t (suele hacerse una medida por día).
COT_b es un blanco (únicamente fangos y agua para evaluar el el metabolismo de la biomasa).
COT_a tres horas después del inicio de Z-W.
COT_{ba} blanco medido tres horas después del inicio de Z-W.

Biodegradabilidad



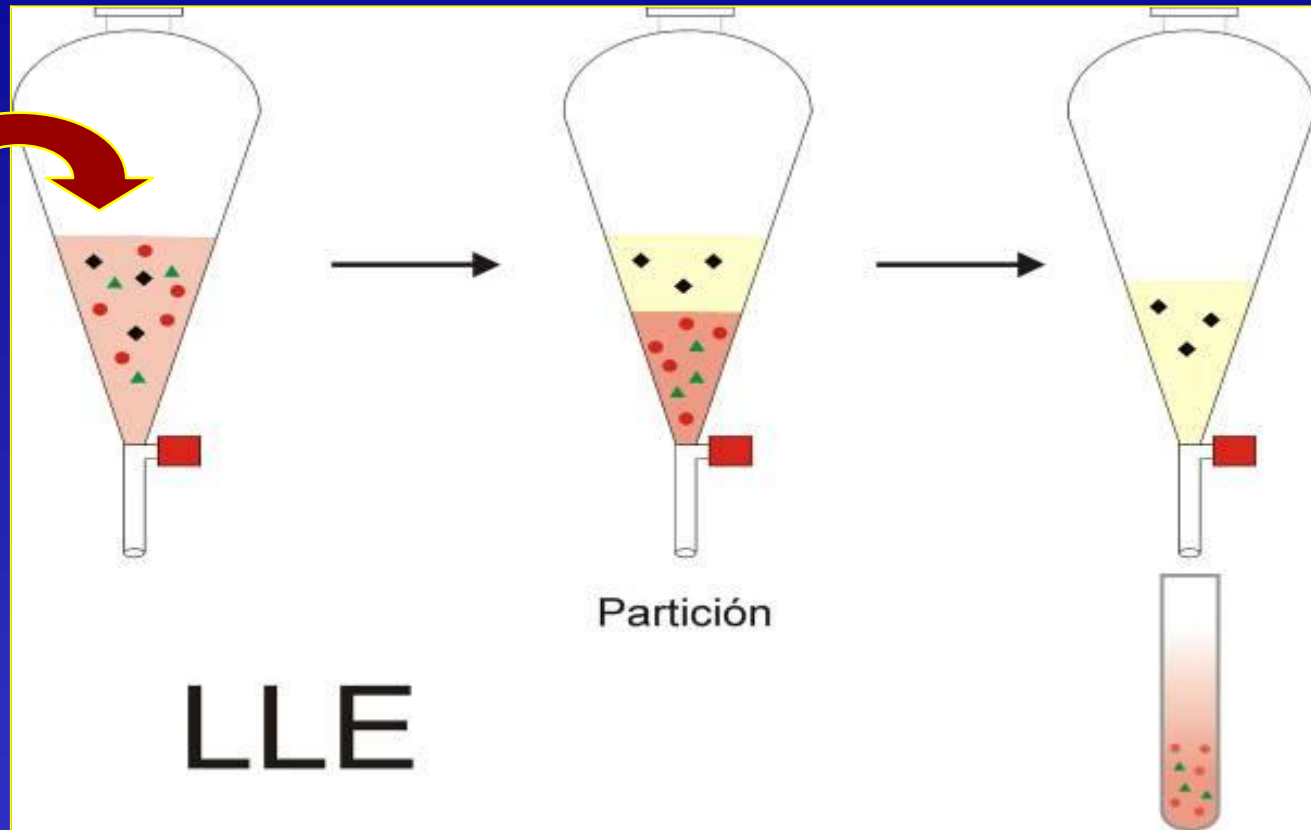
TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN



DIFICULTADES

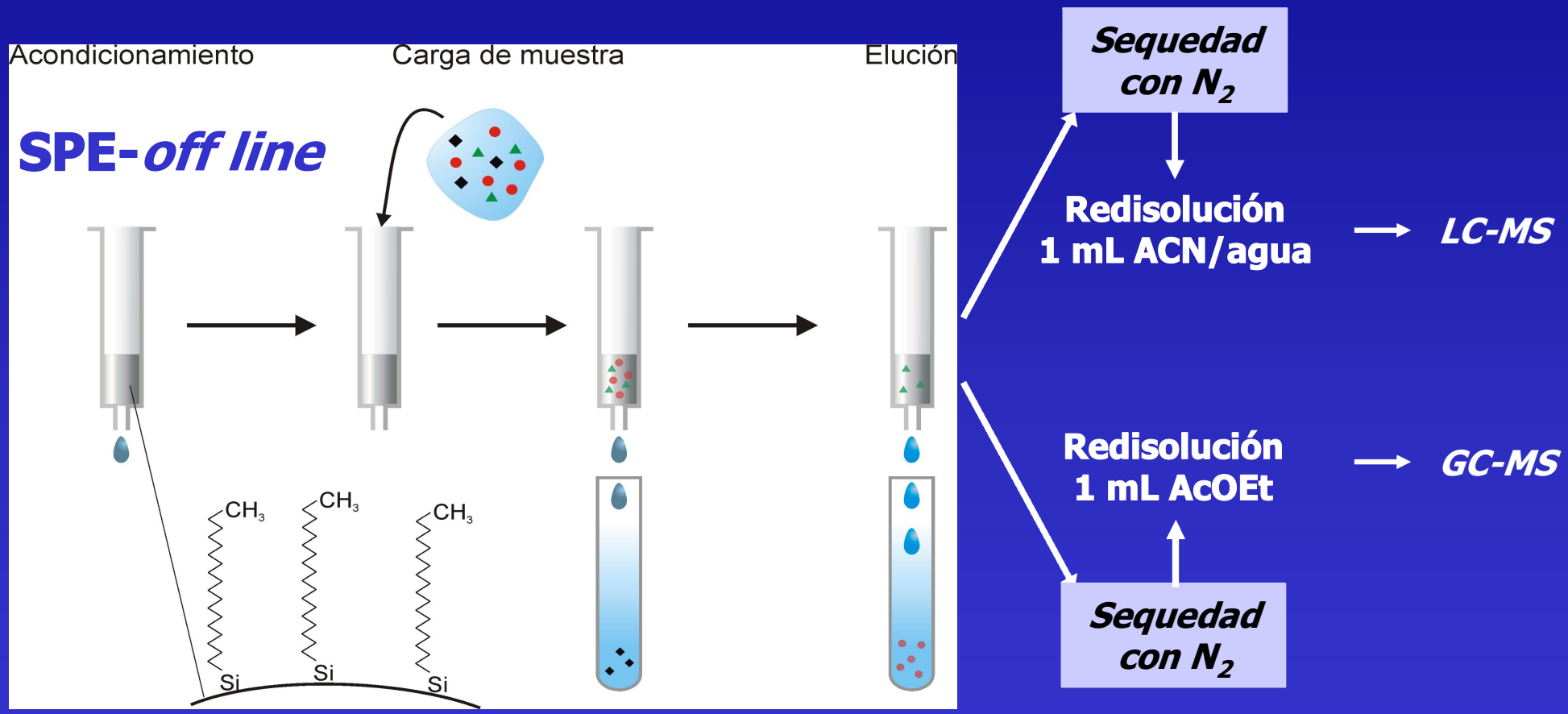
- Elevado número de compuestos
- Diferentes propiedades físico-químicas
- Diferente concentración
- Ausencia de patrones analíticos

Diclorometano
Éter de petróleo
Éter etílico



- Pérdida de compuestos más polares
- Elevadas interferencias de matriz
- Formación de emulsiones, difícil automatización...

EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (SPE)

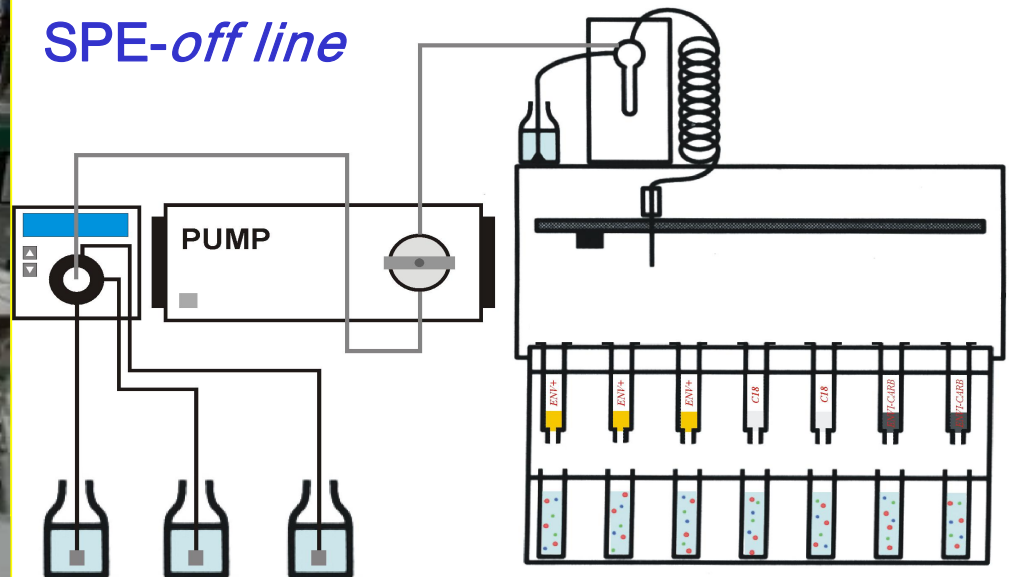


Ventajas de la SPE

- Mayor selectividad
- Amplia gama de adsorbentes
- Posibilidad de automatización



SPE-off line



➤ Tipos de adsorbentes (SPE)

Sílicas funcionalizadas (C-18, C-8)

- Compuestos de polaridad media-baja
- Inestable a pH extremos

Poliméricos (Carbón, PS-DVB, HLB)

- Compuestos polares

Intercambiadores iónicos

- Compuestos iónicos o ionizables

EXTRACCIÓN SECUENCIAL

SPE



Styrene
divinyl
benzene



Extract

SSPE



C18

Styrene
divinyl
benzene



Extract A

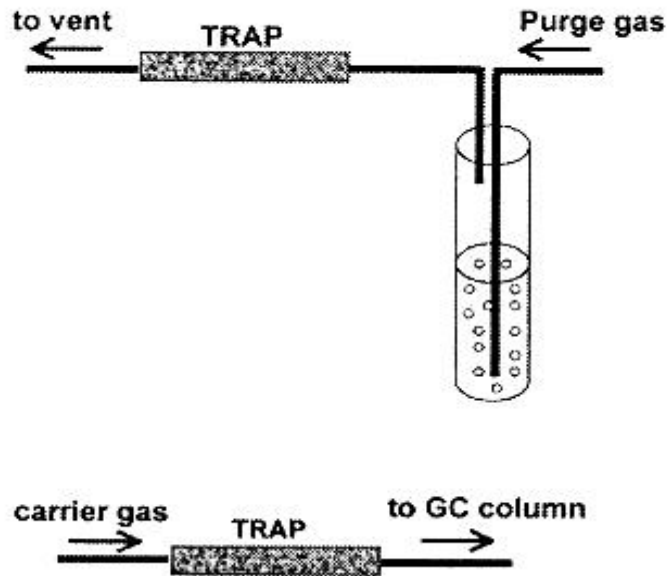


Extract B

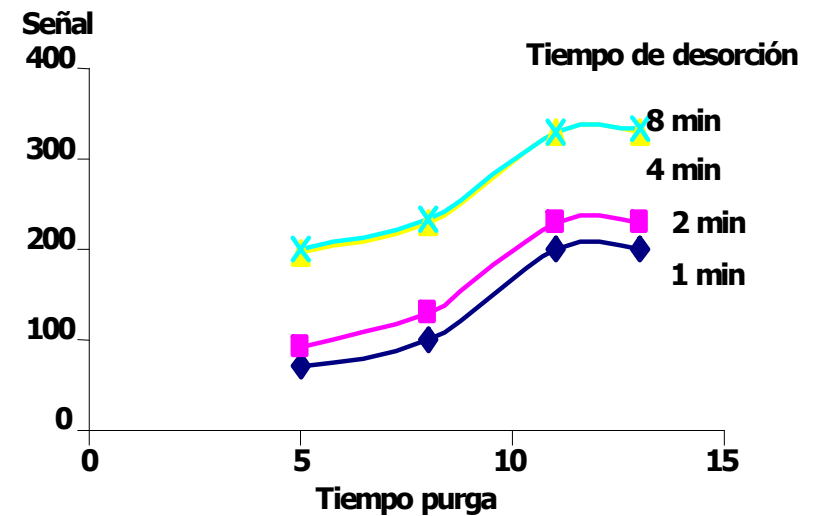
ANALYSIS

COMPUESTOS VOLÁTILES

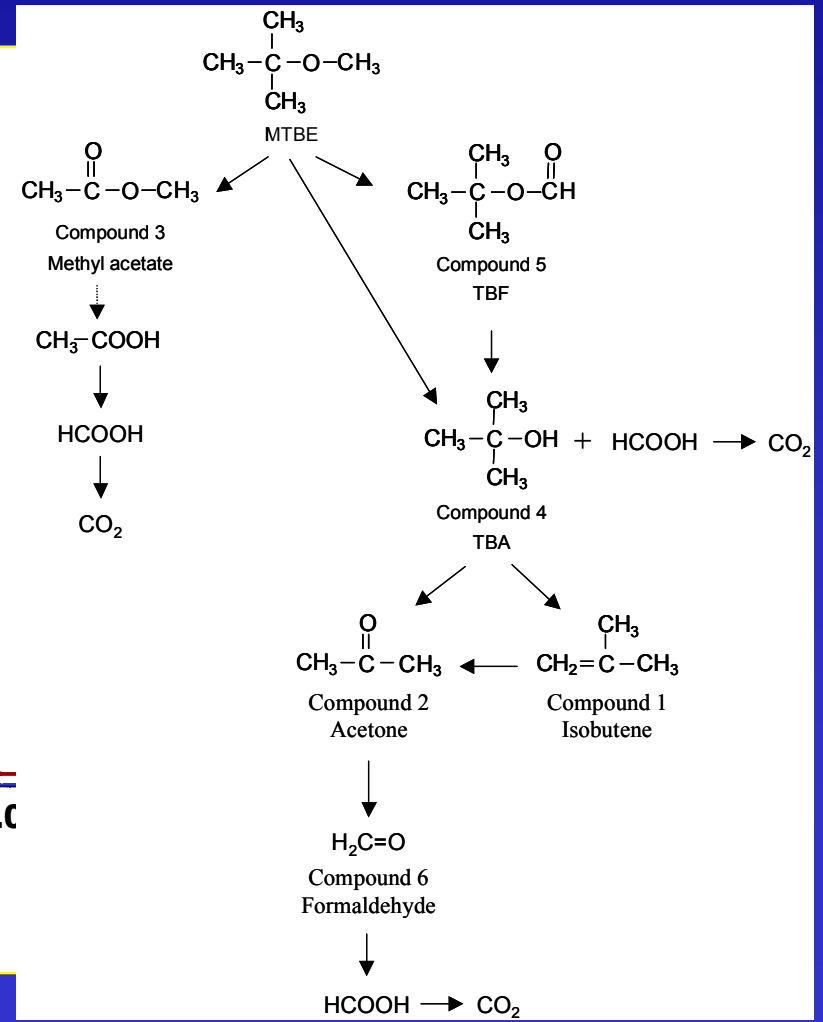
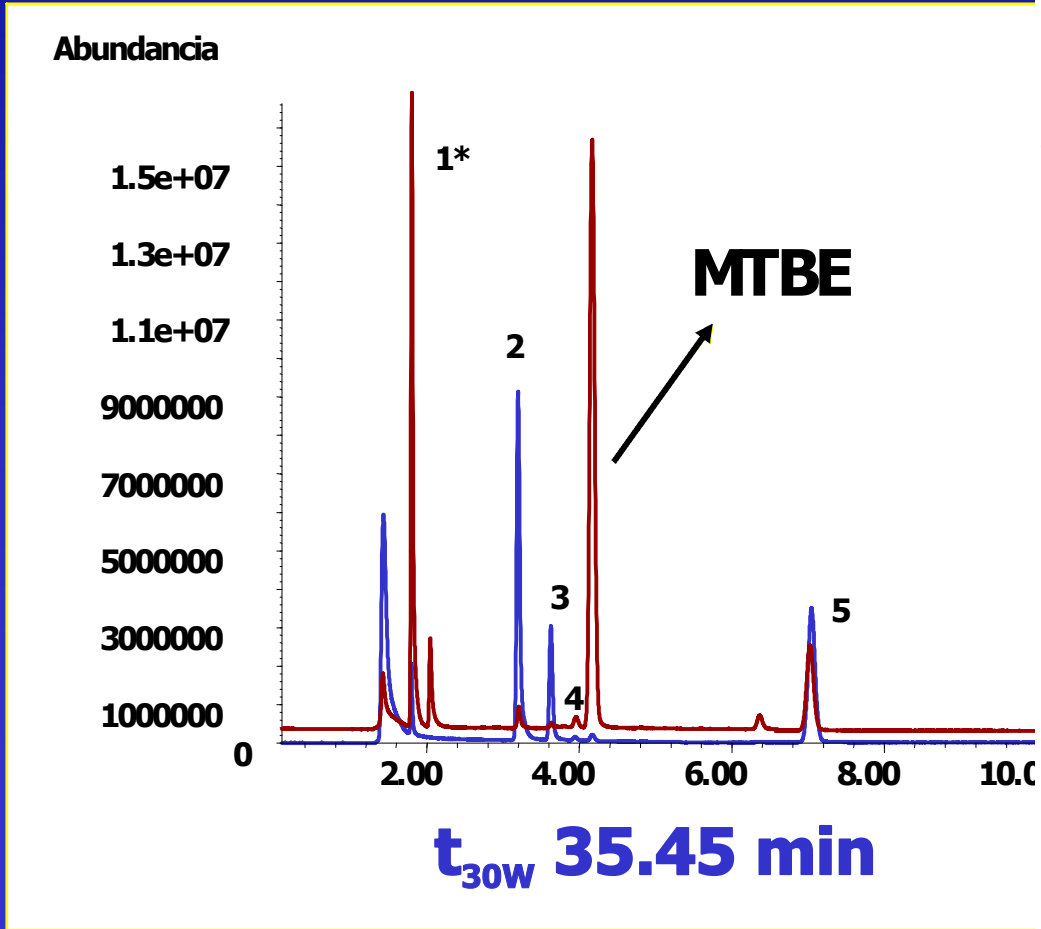
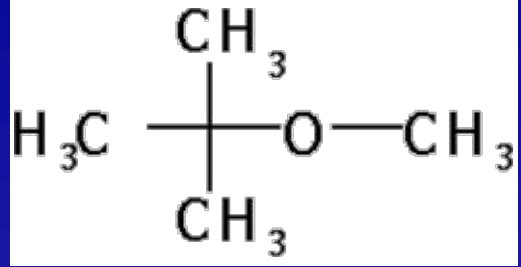
Esquema del proceso de purga y trampa



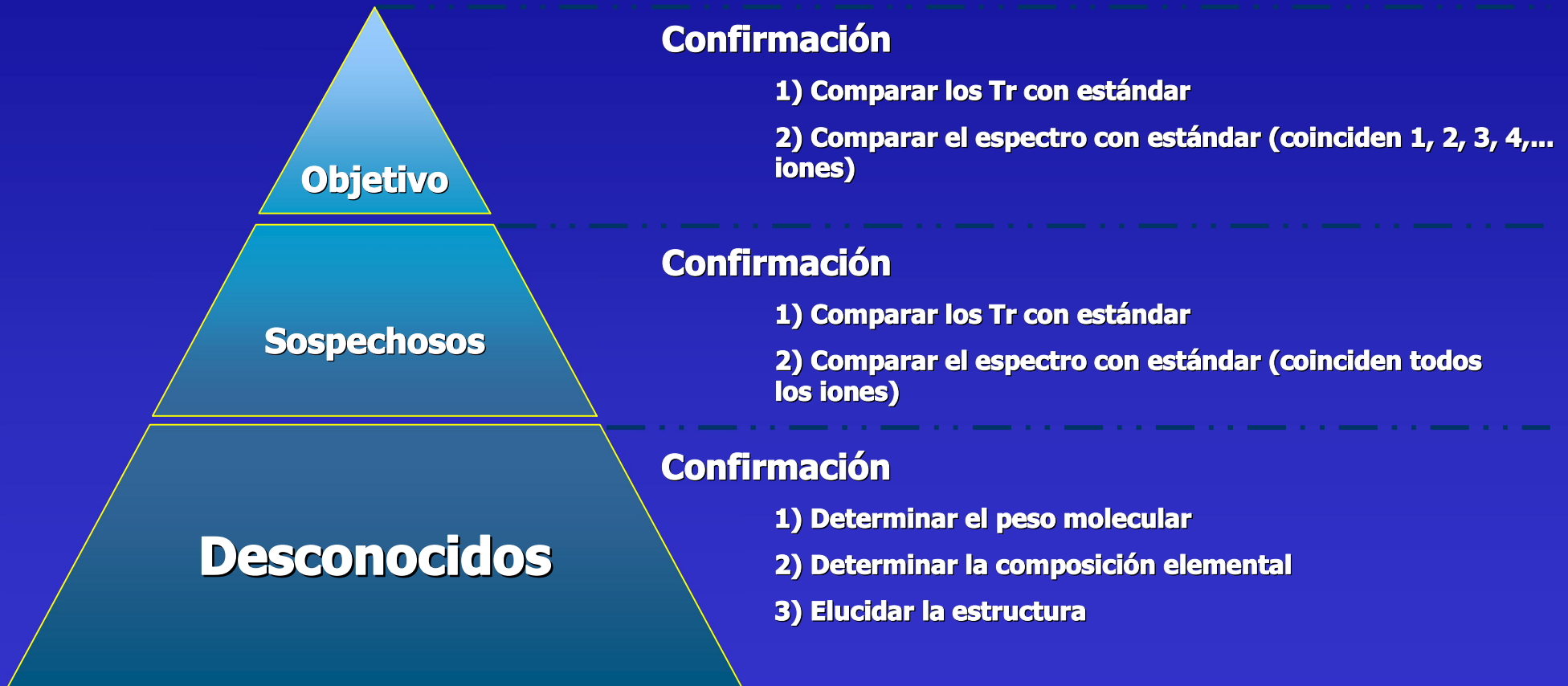
Optimización de tiempo de purga y desorción



Degradación de MTBE Foto-Fenton



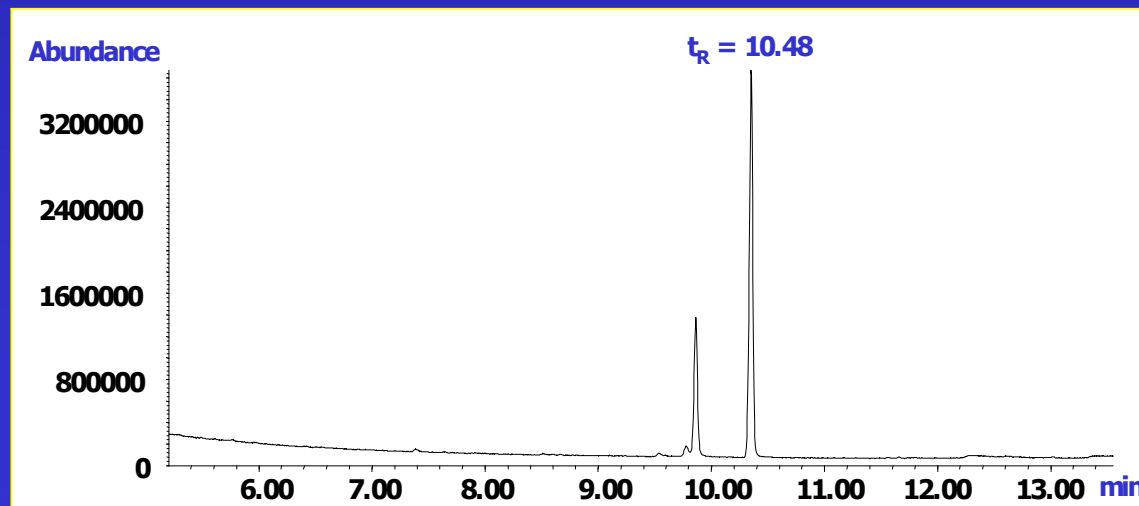
IDENTIFICACIÓN/CONFIRMACIÓN POR GC-MS Y LC-MS





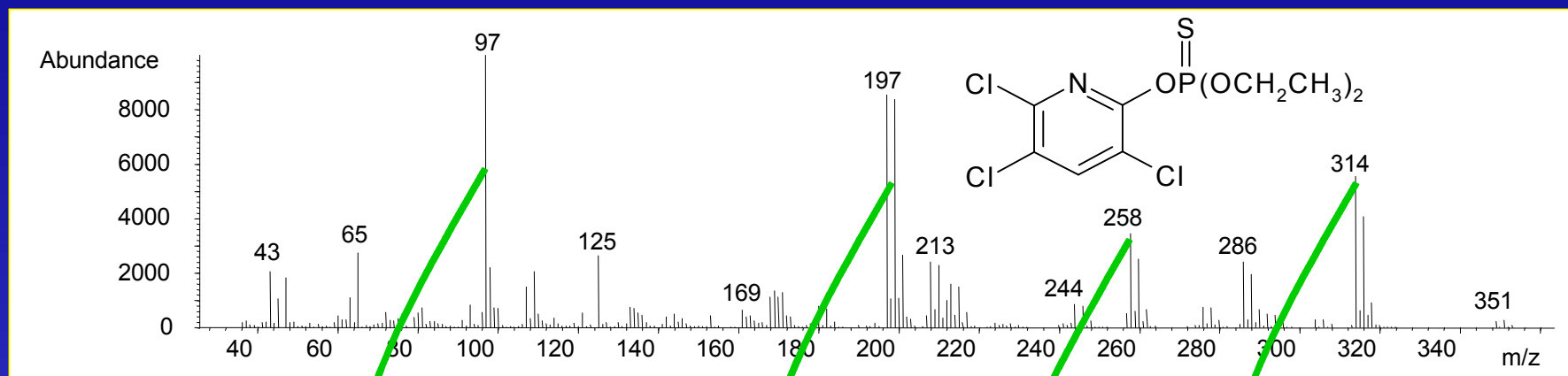
GC-MS

- Elevada eficiencia de separación
- Elevada sensibilidad
- Gran capacidad de identificación
- Disponibilidad de bibliotecas



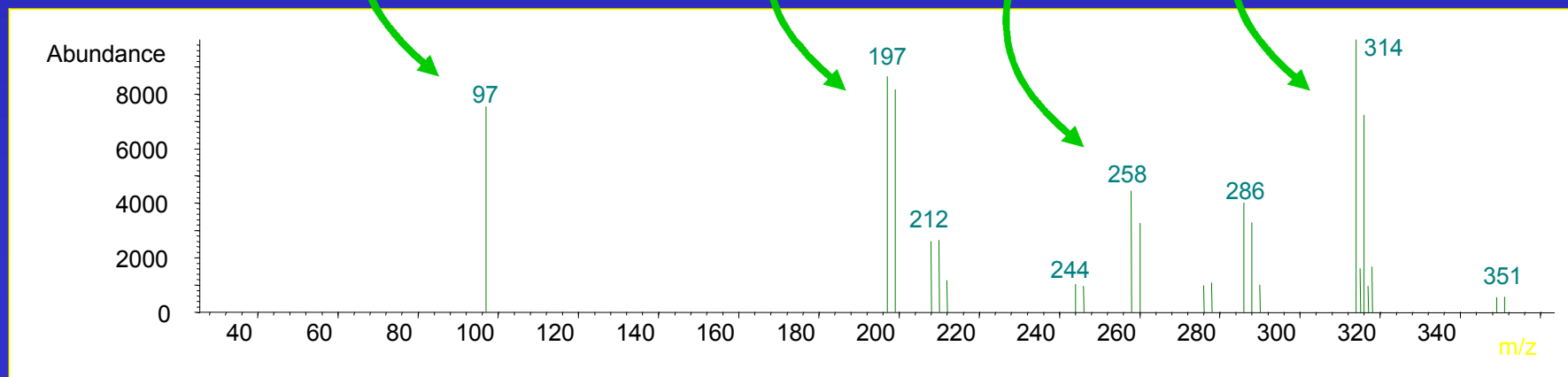
EMPLEO DE BIBLIOTECAS DE ESPECTROS

ESPECTRO DE LA MUESTRA

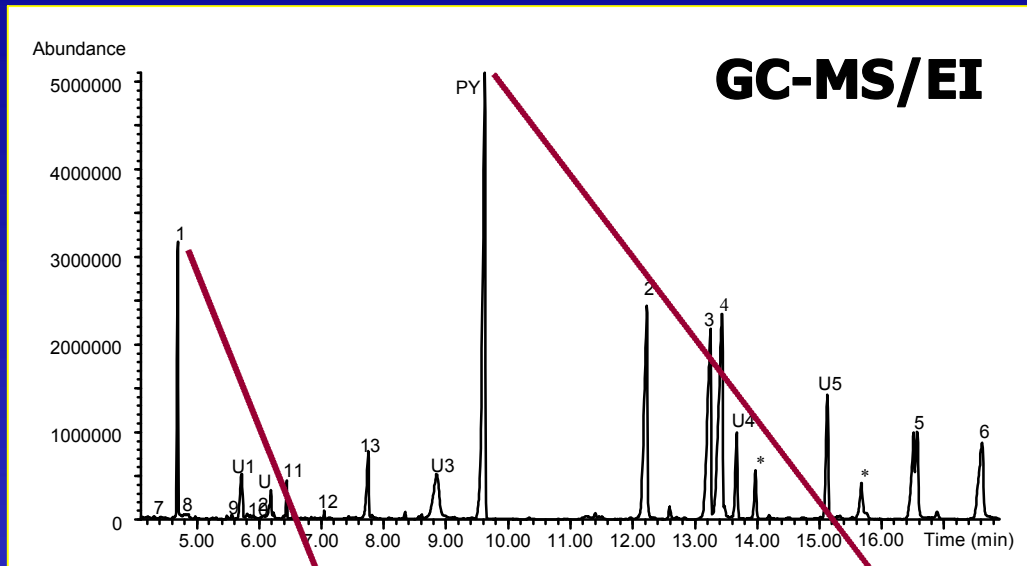


FIT = 99%

ESPECTRO DE BIBLIOTECA

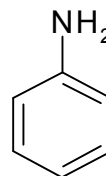
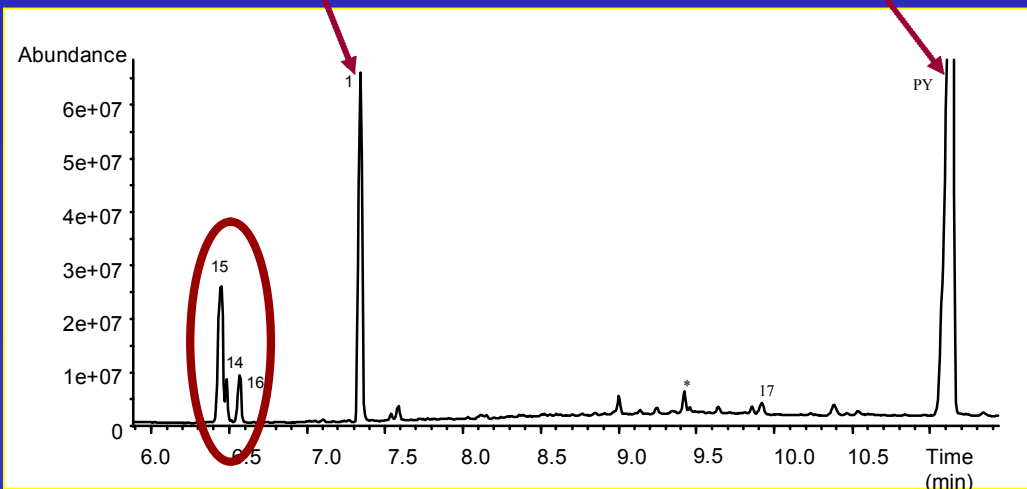


SELECCIÓN DE COLUMNAS

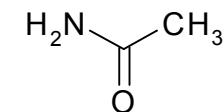


TiO₂- Fotocatálisis de Pirimetanil

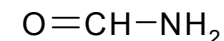
Columna HP-5MS



Compuesto 14



Compuesto 15



Compuesto 16

Columna HP-INNOWAX

GC-MS

VENTAJAS

- Elevada sensibilidad
- Elevada resolución.
- Información estructural
- Información sobre PM (Modo Ionización Química)

LIMITACIONES

- Analitos polares
- Analitos térmicamente inestables
- Analitos de escasa volatilidad

LC-MS

Al Comité Organizador.

European Commission (Research DG):
Contract No. INCO-CT-2004-510603