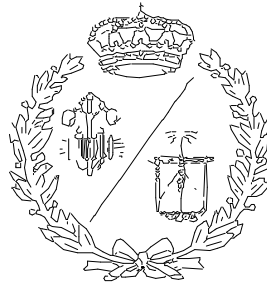


ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



*Trabajo Fin de Carrera*

**MEJORAS EN LA BIODEGRADABILIDAD  
DE DISOLUCIONES SINTÉTICAS DE  
BISFENOL A MEDIANTE PROCESOS DE  
OXIDACIÓN AVANZADA.**

**(Improvements in biodegradability of  
Bisphenol A synthetic solutions by  
advanced oxidation processes)**

Para acceder al Título de

**INGENIERO QUIMICO**

Autor: Paula Ribao Martínez

Septiembre – 2013

# ÍNDICE

---

1. PLANTEAMIENTO .....	6
1.1. Introducción .....	7
1.1.1. Problemática del Bisfenol A .....	7
1.2. Alternativas de tratamiento .....	18
1.2.1. Procesos biológicos .....	19
1.2.2. Procesos físico-químicos .....	22
1.2.3. Procesos de oxidación avanzada (POAs) .....	26
1.2.3.1. Fenton .....	29
1.2.3.2. Foto-Fenton .....	33
1.2.3.3. Electro-Oxidación .....	34
1.2.3.4. Fotocatálisis.....	38
1.2.3.5. Integración POA con tratamientos biológicos .....	41
1.3. Evaluación de la biodegradabilidad y toxicidad .....	44
1.4. Antecedentes.....	66
1.5. Objetivo.....	74
2. DESARROLLO .....	75
2.1. Metodología experimental.....	76
2.1.1. Reactivos .....	76
2.1.2. Reactores biológicos secuenciales (RBS).....	78
2.1.3. Equipos .....	82
2.1.3.1. Fenton .....	82

---

2.1.3.2. Foto-Fenton / Fotocatálisis .....	83
2.1.3.3. Electro-Oxidación .....	84
2.1.4. Procedimiento experimental.....	86
2.1.4.1. Fenton y foto-Fenton .....	86
2.1.4.2. Electro-oxidación .....	88
2.1.4.3. Fotocatálisis.....	89
2.1.3. Métodos analíticos .....	90
2.1.3.1. Medida del pH.....	90
2.1.3.2. Medida del oxígeno disuelto .....	91
2.1.3.3. Determinación de sólidos totales en suspensión, SS .....	91
2.1.3.4. Determinación del peróxido de hidrógeno .....	93
2.1.3.5. Determinación de la demanda química de oxígeno, DQO. ....	94
2.1.3.6. Determinación del carbono orgánico total, COT .....	96
2.1.3.7. Determinación de la biodegradabilidad mediante respirometría. ....	98
3. RESULTADOS .....	103
3.1. Seguimiento de los parámetros del reactor biológico secuencial .	104
3.2. Eliminación de BPA .....	112
3.3. Mineralización.....	113
3.4. Biodegradabilidad .....	121
3.5. Toxicidad .....	129

4. CONCLUSIONES.....	131
5. BIBLIOGRAFÍA .....	137

# **1. PLANTEAMIENTO**

## 1.1. Introducción

### 1.1.1. Problemática del Bisfenol A

El Bisfenol A (BPA) es el nombre común que se utiliza para nombrar al 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (Figura 1.1). Fue sintetizado por primera vez en 1891 por el químico ruso Aleksandr P. Dianin [1] y se obtiene mediante la combinación de dos moles de fenol con uno de acetona.

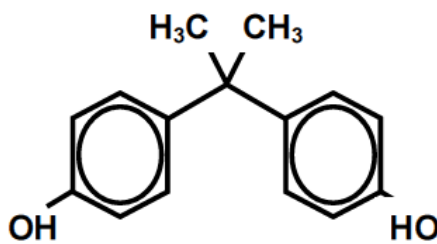


Figura 1.1. Estructura química del Bisfenol A.

El bisfenol A se sintetiza mediante dos métodos distintos. El primero de ellos consiste en condensar el fenol con acetona en condiciones de bajo pH y alta temperatura en presencia de catalizadores y promotores catalíticos. Entonces es purificado mediante tecnologías de destilación y posteriormente se le somete a etapas de filtración y secado. El segundo método es muy similar pero utiliza diferentes catalizadores y tecnologías de purificación, lo cual produce menos cantidad de residuos. El BPA secado (por ambos métodos) se encuentra en forma de pellets, copos o cristales. El Bisfenol A puede ser liberado de forma inadvertida como emisiones de polvo durante el procesado, manejo y transporte [2].

Cuando el BPA es fundido a altas temperaturas durante su síntesis (punto de fusión = 150-155°C) se libera al medio ambiente en forma de partículas o disuelto en agua. Se ha comprobado además que la solubilidad del Bisfenol A en agua es de 120-300 mg/l, y que es mayor si el pH es alcalino, debido al valor de la constante de disociación ( $pK_a$  9,6-10,2) [2].

A continuación se muestra la Tabla 1.1 con las propiedades físicas del BPA.

**Tabla 1.1. Propiedades físicas del BPA [2]**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Peso molecular	228 g/mol
Fórmula	$C_{15}H_{16}O_2$
Densidad	1,20 g/cm <sup>3</sup>
Punto de ebullición	395°C (760 mmHg)
Punto de fusión	157 °C
Solubilidad en agua (20-25 °C)	120-300 mg/l

Es un producto químico que se utiliza desde hace muchos años como componente para la fabricación de policarbonato y como intermedio de reacción en la fabricación de resinas epoxi, fenoxi, polisulfona y determinadas resinas de poliéster, además de como aditivo en retardantes de llama o en el caucho debido a su poder antioxidante y estabilizante. Los productos finales son adhesivos, revestimientos protectores de congelación en ventanas, materiales de construcción, para encapsular componentes electrónicos y para muchos tipos de envases [2] [3] [4] [5].

El policarbonato es un tipo de plástico rígido transparente que se usa para hacer envases de alimentos, como botellas reciclables de bebidas, vajilla (platos y tazas) y recipientes. Las resinas epoxi-fenólicas se utilizan en recubrimientos y revestimientos de conservas y depósitos de alimentos y bebidas.

El BPA es una de las numerosas sustancias que potencialmente puede interaccionar y modificar los sistemas hormonales del cuerpo humano (disruptores endocrinos). La organización mundial de la salud ha establecido la definición de disruptor endocrino como aquella sustancia exógena o mezcla que altera la función del sistema endocrino y, por lo tanto, causa efectos adversos sobre la salud en un organismo intacto, o en su progeñe, o en la población. Estos compuestos presentan una gran



estabilidad por lo que parecen muy adecuados para ser utilizados en grandes cantidades sin tener un gran control medioambiental. De ahí que su control haya sido tan complejo, desvelando resultados ciertamente sorprendentes tales como su intervención en la morfogénesis del aparato reproductor masculino y femenino, produciendo sutiles cambios que a veces no se ven reflejados hasta la edad adulta. A continuación se muestran una serie de características de la toxicidad de los disruptores endocrinos [6]:

- El momento de la exposición es decisivo para determinar el carácter, la gravedad y la evolución posterior del efecto. En periodos críticos como las edades tempranas, los daños pueden ser irreversibles.
- Los efectos no tienen que ser patentes en el momento de la exposición, pueden manifestarse años más tarde o incluso en la descendencia.
- No existe un umbral de concentración preciso para el desarrollo del efecto toxicológico, y esa concentración es muy inferior a la cual otros tipos de tóxicos muestran sus efectos.
- Hay total disparidad en cuanto a la acción conjunta de varios disruptores, ya que pueden ser sinérgico, antagónicos o aditivos.

En la actualidad, BPA es uno de los compuestos químicos de mayor producción mundial, con un incremento de la demanda anual del 6 al 10%. En 2005, la producción mundial de BPA fue de 3.500.000 Tm [7]. En Europa, cuatro compañías producen un total de 1.400.000 Tm/año en 6 factorías, una de ellas en el sur de España (Cartagena, Murcia), que produce más de 250.000 Tm/año [1].

La distribución de consumo de BPA en Estados Unidos para el año 2007 se observa en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Consumo de BPA en EEUU en 2007 [8].

Producto	Consumo de BPA (%)
Policarbonato	74
Resinas epoxi	20
Retardantes de llama	6

La producción masiva y el uso tan extendido de Bisfenol A implica emisión continua de BPA durante la fabricación y utilización de los productos que lo contienen. Las emisiones durante la fabricación se han estimado en alrededor de 2 Tm/año a aguas superficiales y en 1 Tm/año al aire. Las emisiones más importantes resultan de su uso en la fabricación de resinas fenólicas proyectadas (43 Tm al agua en Europa), papel térmico (151 Tm al agua en Europa) y PVC (25 Tm al agua en Europa) [1].

Dada la magnitud de su utilización, la exposición al BPA es un universal y continua a través de los alimentos, el agua de consumo, a través de la piel y por la inhalación del polvo ambiental, entre otros medios. Diversos estudios han investigado y cuantificado los niveles de BPA en distintas matrices biológicas humanas, como por ejemplo, suero, orina, líquido amniótico, líquido folicular, tejido placentario o sangre de cordón umbilical. Los niveles de BPA encontrados en estos fluidos son, en muchas ocasiones, superiores a las concentraciones necesarias para conseguir respuestas positivas en ensayos in vitro (cultivos celulares), e incluso superiores a las concentraciones de BPA necesarias para desencadenar una respuesta en modelos experimentales in vivo, empleando animales.

Mientras que la fuente de exposición humana al BPA es, principalmente, comida y recipientes de almacenamiento de líquidos, el BPA se libera en el medio ambiente a través de cualquiera de los tratamientos de efluentes de aguas, vertederos de lixiviados, o degradación natural de plásticos de policarbonato o resinas epoxi.

Un ejemplo de esta liberación al medioambiente acuático son las siguientes concentraciones de BPA en las muestras de aguas residuales tomadas en diferentes lugares de muestreo.

Tabla 1.3. BPA en las aguas residuales de diferentes actividades [9].

Lugar de muestreo	Concentración BPA ( $\mu\text{g/l}$ )
Industrial del metal	17
Industria química	18
Hospital	-
Industria papelera	41
Empresa de lavandería	5,2
Industria alimentaria	2,2

Se ha especulado mucho acerca de si esta presencia de BPA en muestras medioambientales tales como agua, tierra, etc., pueda proceder de su vaporización, a pesar de su baja presión de vapor, lo que le permitiría ser absorbido por las partículas aerotransportadoras. Sin embargo, debido a las grandes cantidades de BPA producidas anualmente en todo el mundo, es más probable que la incorporación del BPA a partículas del aire, ocurra durante los procesos de producción en las plantas de fabricación de BPA.

Rudel y cols. encontraron BPA en el 86% de las muestras de polvo recogidas, con concentraciones en un rango de 0,2-17,6  $\mu\text{g/g}$  [11].

En relación a las filtraciones de vertedero, se identificó el BPA como contribuyente principal en la actividad estrogénica medida, con una contribución estimada del 84% y con niveles detectados de 740  $\text{ng/ml}$  [12]. En un estudio similar realizado en Alemania Occidental, la concentración medida de BPA, procedente de filtraciones sin depurar de un vertedero, fue de 3,61  $\text{mg/l}$  [13]. Coors et al. sugiere que las filtraciones de los vertederos pueden ser la fuente fundamental del BPA encontrado en el medio ambiente acuático.

Por otra parte, para comprobar la exposición potencial a BPA en el agua de bebida, se recogieron en Alemania muestras de agua procedentes del tratamiento (lixiviación) de aguas residuales, ríos, arroyos y depósitos de agua potable [14]. En este estudio, se encontraron trazas de BPA en todas

las muestras del río, en un rango de concentración de 500 pg/l a 16 ng/l. Los niveles de BPA en agua potable oscilaron entre 300 pg/l y 2 ng/l. Otro estudio encontró niveles detectables de BPA en el 41,2% de las muestras de agua procedentes de 139 arroyos estudiados en 30 estados norteamericanos [15]. En este caso, el nivel medio de concentración de BPA fue de 0,14 µg/l, con un valor máximo de 12 µg/l. En España también se han realizado varios estudios, el rango de concentraciones encontradas para BPA procedente de vertidos de tratamiento de aguas residuales, ríos y arroyos fue realmente alto, entre 900-5650 ng/l [16].

En cuanto a la exposición procedente de plástico y papel, el Bisfenol A migra desde los envases de plástico, siendo liberado al medio y viéndose favorecida ésta por las altas temperaturas. Por otro lado, algunos estudios han advertido que una amplia variedad de papeles y cartones en contacto con alimentos, son fuentes potenciales de contaminación con BPA. Este compuesto es generalmente utilizado en la producción de tintas de impresión, lo que condiciona que, por esta vía, pase a formar parte del papel reciclado. Como ejemplo, los rollos de cocina fabricados con papel reciclado, contenían niveles de BPA en un rango de concentración de 0,55-24,1 mg/Kg [17].

Algunas latas de comida están protegidas del óxido y la corrosión mediante la aplicación de revestimientos internos de resinas epoxi. Muchas de estas resinas son sintetizadas mediante un proceso de polimerización que consiste en la condensación de BPA con epiclorhidrina para construir BPA diglicidil éter (BADGE) [18]. Cuando la polimerización no es completa, puede quedar BPA libre en la resina epoxi, con el consiguiente potencial para contaminar la comida almacenada. Los valores encontrados en refrescos enlatados de supermercados canadienses están en un rango de 0,032-4,5 µg/l [19].

La exposición del hombre a BPA es baja, siempre por debajo de cualquier límite legal establecido. Así, Kang y colaboradores han estimado que la dosis humana diaria de BPA está por debajo de 1 µg/Kg de peso

corporal/día [20] teniendo en cuenta todas las posibles vías de exposición (aire-agua-suelo-dieta). Alternativamente, la European Commission's Scientific Committee on Food (2002) estima que la exposición a BPA es de 0,48-1,6 µg/Kg de peso corporal/día, aunque considera solamente las fuentes alimentarias.

Por otro lado, se ha sugerido que la exposición a BPA, junto a otros disruptores endocrinos, durante momentos críticos del desarrollo (etapa fetal), puede ser la causa subyacente de la creciente incidencia de la infertilidad, anomalías del tracto genitourinario o cáncer de mama observada en las poblaciones expuestas de Europa y Estados Unidos en los últimos 50 años.

En la Tabla 1.4, se presenta un resumen de los resultados de los estudios de riesgo derivado de la exposición de la población al BPA.

En todas las evaluaciones se concluyó que, en base a estimaciones derivadas del consumo de alimentos y datos de concentración, bebés y/o niños de corta edad tienen la mayor exposición al BPA de la población. Esto se puede explicar por una relativamente alta la ingesta a través de biberones de policarbonato y artículos de mesa así como alimentos enlatados. Los niños también consumen una gran cantidad de alimentos por kg de peso corporal en comparación con los adultos [21].

Tabla 1.4. Resultados de los estudios de riesgo derivado de la exposición al Bisfenol A [21].

Estudio de riesgo	Tipo de exposición	Población más expuesta por Kg de peso	Mayor exposición estimada ( $\mu\text{g}/\text{Kg}/\text{día}$ )	Comentarios
SCF 2002	Oral	Bebés 0-4 meses	1,6	En base a la migración realista del peor caso de las botellas de PC y de mayor consumo
ECB 2003	Oral	Niños 1,5-4,5 años y adultos	14;9	Basado en la migración realista del peor caso de las latas de alimentos (100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), latas de bebidas (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) y artículos de mesa de PC y contenedores (5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
AIST 2005	Medioambiental (pescado contaminado, agua y aire)	Adultos	0,018 (regional); 60 (cerca de la planta de PVC)	Basado la simulación utilizando el software EUSES
	Agregados (comida y medioambiente)	Ninos 1-6 años	1,2	En base a los rangos de medición de las concentraciones en los alimentos y el medio ambiente (atmósfera, juguetes, etc) y los rangos de ingesta, los estudios de absorción pulmonar, introducción en la boca de los juguetes, etc
EFSA 2006 y 2008	Total	Adultos	0,034-0,059	Basado en la concentración presente en la orina
	Oral	Bebés 6 meses	8,3	Basado en las tasas de consumo de BPA
Chapel Hill 2007	Total	Adultos	1500	Basado en los informes de circulación media en humanos y en el modelo PBPK en ratas
ECB 2008	Oral	Niños 1,5-4,5 años y adultos	10;1,5	Basado en el peor cado de migración de las latas de alimentos (50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), latas de bebidas (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) y artículos de mesa de PC y contenedores (5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) y un consumo de 2 y 3 kg de alimentos y bebidas por día para los niños y adultos, respectivamente.

Tabla 1.4. Resultados de los estudios de riesgo derivado de la exposición al Bisfenol A [21].

Estudio de riesgo	Tipo de exposición	Población más expuesta por Kg de peso	Mayor exposición estimada ( $\mu\text{g}/\text{Kg}/\text{día}$ )	Comentarios
Health Canada 2008	Medioambiental (pescado contaminado, agua y aire)	Adultos	0,009 (regional); 41 (cerca de una planta de producción de BPA)	Basado la simulación utilizando el software EUSES
	Oral	Bebés alimentados con leche no materna	4,12	Basado en la máxima concentración de BPA en la leche no materna, la migración promedio de botes de PC para hervir agua y el máximo consumo.
	Agregados (comida y medioambiente)	Bebés alimentados con leche no materna	4,3	Basado en la máxima concentración de BPA en la leche no materna, la migración promedio de botes de PC y la máxima ingesta, así como la concentración máxima en el medio ambiente
NTP-CERHR 2008	Oral	Niños 1,5-4,5 años	14,7	En base al peor caso de migración en las latas de alimentos y un consumo de 2 kg/día de alimentos en conserva.
	Total	Niños 6-8 años	0,07	Basado en metabolitos urinarios en 90 niñas estadounidenses de 6-8 años, y suponiendo un 100% la excreción urinaria de BPA en 24 horas
		Adolescentes 12-19 años	0,077	Basado en metabolitos urinarios suponiendo un 100% la excreción de BPA en 24 horas
US FDA 2008	Oral	Bebés 1-2 meses	2,42	Basado en el peor caso de migración en los botes de PC, concentración media de BPA en la leche no materna y la ingesta promedio

Como se ha indicado, una de las vías de exposición al Bisfenol A es mediante el agua, bien escaso e indispensable para la vida y actividad económica. Es por esto que existe una legislación que regula su calidad con el fin de que se pueda reutilizar o verter de manera controlada.

- Unión Europea
  - Directiva 2000/60/CE: Marco comunitario de Actuación en el Ámbito de la política de aguas. Recoge una lista de sustancias prioritarias seleccionadas de entre las que constituyen un mayor riesgo para el medio acuático. Incluye medidas de prevención, reducción y gestión de aguas contaminadas y naturales.
  - Decisión 2001/2455/CE: Modifica la Directiva 2000/60/CE (Anexo 10). Se aprobó la lista de sustancias prioritarias entre las que no figura el Bisfenol A.
- España
  - Ley 29/1985: Ley de aguas
  - RD 849/86: Reglamento de Dominio Público Hidráulico.
  - RD 1/2001: Por el que se aprueba el texto refundido. Su objetivo es la regulación de la contaminación tanto de aguas superficiales como subterráneas.
  - Ley 62/2003: Modifica el RD 1/2001.
  - RD 606/2003: Modifica el RD 849/86.
- Cantabria
  - Ley 2/2002: Saneamiento y Depuración de las Aguas Residuales de la Comunidad Autónoma de Cantabria.

El BPA está incluido en la lista de monómeros, otras sustancias de partida, macromoléculas obtenidas por fermentación microbiana, aditivos y auxiliares para la producción de polímeros, que figura en el anexo I del Reglamento 10/2011, con el número de referencia 13480, por lo que está autorizado su uso a nivel europeo para la fabricación de materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos.



Como sucede en todos los materiales que entran en contacto con los alimentos, pequeñas cantidades de BPA pueden migrar del plástico o del recubrimiento de resina a los alimentos y bebidas. En este caso, el Reglamento 10/2011 establece un límite de migración específico de 0,6 mg/Kg [5].

La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) estableció la ingesta diaria tolerable (IDT) de la sustancia BPA para el hombre en 0,05 mg/Kg.día [5], basándose en un estudio de 3 generaciones en rata (NOAEL= 5 mg/Kg.día), con un factor de seguridad de 100.

En el año 2011, con el objetivo de reducir la exposición de los lactantes al BPA y debido a la existencia de materiales alternativos al policarbonato para la fabricación de biberones, la Comisión Europea, previo consenso con los Estados Miembros, y aplicando el principio de precaución que establece el Reglamento 178/2002 en su artículo 7, aprobó la Directiva 2011/8/UE de la Comisión, de 28 de enero de 2011, que modifica la Directiva 2002/72/CE (anterior normativa que regulaba los plásticos, derogada mediante el Reglamento 10/2011) por lo que se refiere a la restricción del uso de BPA en biberones para lactantes, que estableció la prohibición de uso de BPA en los biberones de policarbonato para lactantes, en sustitución del texto que existía para el mismo compuesto dispuesto en la Directiva 2002/72/CE.

La Directiva 2011/8/UE, dispuso que, desde el 1 de marzo de 2011, quedaba prohibida la fabricación de biberones de policarbonato que contuvieran esta sustancia y a partir del 1 de junio de 2011, la comercialización e importación en la Unión europea de los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos que no cumplieran lo dispuesto en la Directiva. Por tanto, desde el día 1 de junio de 2011, no pueden comercializarse ni importarse biberones de policarbonato para lactantes que contengan bisfenol A, es decir, que estos productos no pueden existir en el mercado.

Por otro lado, los Límites de Exposición Profesional son valores de referencia para la evaluación y control de los riesgos inherentes a la exposición, principalmente por inhalación, a los agentes químicos presentes en los puestos de trabajo y, por lo tanto, para proteger la salud de los trabajadores. En el caso del Bisfenol A su valor límite ambiental de exposición diaria (VLA ED) es de  $10 \text{ mg/m}^3$  [22].

## **1.2. Alternativas de tratamiento**

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

Los métodos biológicos de tratamiento de aguas son los más económicos, pero sin embargo, estos tratamientos están limitados por la existencia de sustancias tóxicas en las aguas a tratar. Los tratamientos convencionales como extracción por aire (stripping), coagulación-floculación, precipitación química, requieren mayores costes iniciales para el equipamiento de la planta, el suministro de energía y/o la adicción de reactivos. Otros métodos como la ósmosis inversa o la adsorción por carbono activo lo que hacen es transferir y no eliminar la carga contaminante, lo cual no soluciona los problemas ambientales. Los procesos avanzados de oxidación como  $\text{UV/Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  han sido estudiados recientemente como una alternativa efectiva para la mineralización de compuestos orgánicos persistentes. Sin embargo, la aplicación de estas técnicas para el tratamiento de efluentes a gran escala no es aceptable económicamente, por ello es necesario compatibilizar la posibilidad de combinar varios procesos.

Las tecnologías más significativas para el tratamiento de efluentes se pueden clasificar en procesos biológicos, procesos químico-físicos y procesos avanzados de oxidación [23].

### **1.2.1. Procesos biológicos**

Los métodos biológicos son aquellos en los cuales se emplean microorganismos para la eliminación de la carga orgánica en el efluente a tratar. La mayoría de estos tratamientos se componen de una mezcla de poblaciones biológicas previamente adaptadas, encargadas de eliminar los compuestos contaminantes de las aguas residuales. Estos microorganismos son usados por una parte para mineralizar y gasificar la materia orgánica contenida en las aguas y la otra parte es asimilada como nuevos microorganismos. Independientemente del tipo de aguas a tratar, los procesos de tratamiento biológicos consisten en controlar las condiciones óptimas de crecimiento de los microorganismos involucrados en la degradación para así acelerar la descomposición de la carga orgánica. Es necesario conocer ciertos parámetros tales como el tiempo de residencia celular, la relación sustrato/microorganismos, tiempo de retención hidráulico, volumen de fango, etc, que permiten conocer y valorar las condiciones del sistema biológico [23] .

Los principales tratamientos biológicos que han sido estudiados y aplicados exitosamente a las aguas residuales, son los lodos activados (cultivo biológico en suspensión) y los filtros biológicos (cultivo biológico sobre una superficie) [24]. Sin embargo, para los efluentes industriales y los lixiviados estos tratamientos convencionales son modificados. Dependiendo del tipo de efluente a tratar y de la normativa vigente a seguir, es necesario considerar los diferentes diseños de procesos y las condiciones de operación. Esto hace necesario un estudio previo a escala de laboratorio con fin de conocer la viabilidad del proceso [23].

Principalmente, hay dos tipos de tratamientos biológicos, los procesos aerobios (en presencia de oxígeno) y los anaerobios (en ausencia de oxígeno). Dentro de estos dos tipos hay multitud de tratamientos, entre los que destacan el reactor biológico rotatorio y el proceso de lodos activados.

- Reactor biológico rotatorio

Este tipo de reactor es un ejemplo de filtros biológicos. Son sistemas de tratamiento de aguas residuales en los que los microorganismos responsables de la degradación de la materia orgánica se hallan adheridos a un material soporte, que gira sumergido en el agua a depurar (Figura 1.2).

Este material soporte está constituido por discos de material plástico, los cuales se mantiene paralelos y a corta distancia entre ellos gracias a un eje central que pasa a través de sus centros. Este conjunto se monta en un depósito que contiene las aguas residuales dejándolo sumergido un 40% [23]. Al girar lentamente, el soporte expone su superficie alternativamente al agua y al aire. Sobre el soporte se desarrolla, de forma natural y gradualmente, una película de biomasa bacteriana de aproximadamente 2 mm de espesor que emplea como sustrato la materia orgánica soluble presente en el agua residual y que toma el oxígeno necesario para su respiración del aire atmosférico, durante la fase de emersión. El crecimiento de la película continúa hasta que llega un momento en que su espesor es tal, que se ve muy dificultada la difusión de oxígeno hasta las capas bacterianas más profundas. Pasado un espesor crítico, el esfuerzo cortante producido por la rotación del soporte en el seno del líquido, es suficiente para producir su desprendimiento. En el lugar de desprendimiento de la película, comienza el crecimiento de nueva biomasa, y así indefinidamente, regulándose el espesor de la biopelícula de forma natural.

La rotación de los discos permite mantener el contacto de la biomasa y las aguas residuales, garantizar el exceso de biomasa, mezclar las aguas a tratar y la aireación de las mismas. Según Wiszniowski y col. (2006), la

velocidad de rotación óptima es de 2 rpm para un diámetro de disco de 3 m, pero estas condiciones de rotación conllevan elevados consumos energéticos, los cuales aumentan de forma exponencial con el aumento de la velocidad media.

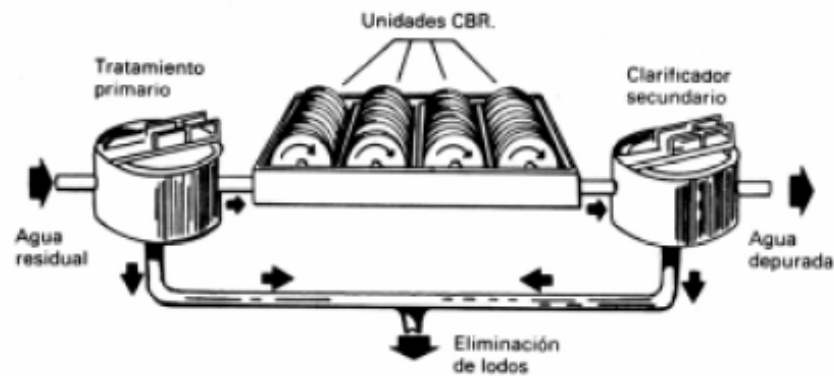


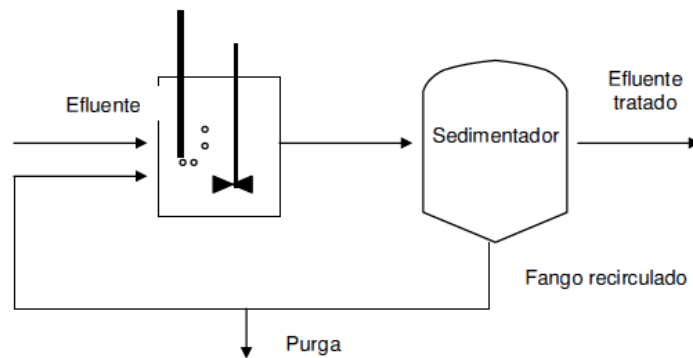
Figura 1.2. Reactor biológico rotatorio [25]

- Lodos activados

Es el sistema más utilizado en tratamientos de aguas residuales. Consiste en provocar el desarrollo de un cultivo bacteriano disperso en forma de flóculos (fangos activados) en un depósito agitado y aireado, denominado tanque de aireación, alimentado constantemente con el efluente que ha de depurarse. La agitación tiene por objeto evitar sedimentos y homogeneizar la mezcla de flóculos bacterianos y el efluente; la aireación que puede hacerse con aire o con burbujas de oxígeno puro, tiene por objeto disolver este gas en el licor de la mezcla, con el fin de hacer frente a las necesidades de oxígeno de las bacterias depuradoras aerobias [24].

Los microorganismos consumen la materia orgánica de las aguas residuales y la transforman, por medio del metabolismo aeróbico, parcialmente en nueva biomasa y parcialmente en dióxido de carbono, agua y minerales. En este proceso de lodos activos los microorganismos crecen en flóculos y se recogen en un tanque de sedimentación, parte son recirculados nuevamente al tanque de aireación para proporcionar la biomasa que tratará el nuevo

efluente y otra parte de lodos son eliminados del sistema (purga) con la finalidad de mantener la concentración de lodos activos en el reactor en un valor adecuado, lo cual se puede ver en la Figura 1.3.



**Figura 1.3. Diagrama del proceso de lodos activos [25]**

### 1.2.2. Procesos físico-químicos

Los métodos físico-químicos son usados junto métodos biológicos principalmente para mejorar la eficiencia de los tratamientos o hacerlos posibles cuando el proceso de oxidación biológico se ve obstaculizado por las presencia de compuestos refractarios. Las técnicas son aplicadas para eliminar compuestos no biodegradables como ácidos húmicos y flúvicos y/o compuestos indeseables procedentes del lixiviado como metales pesados, compuestos orgánicos halogenados (AOX) y policlorobifenilos (PCB) [23].

Entre los procesos físico-químicos existentes, cabe destacar los siguientes:

- Coagulación-floculación

Los procesos de coagulación-floculación son empleados para eliminar compuestos orgánicos y metales. La coagulación es la desestabilización de las partículas coloidales causadas por la adición de un reactivo químico llamado coagulante el cual, neutralizando sus cargas electrostáticas, hace que las partículas tiendan a unirse entre sí. Para incrementar el tamaño de las partículas, la coagulación es seguida de un proceso de floculación donde las partículas desestabilizadas se van aglomerando, gracias a la adición de un floculante, formando flóculos de mayor tamaño que tienden a depositarse en el fondo de los recipientes construidos para este fin, denominados sedimentadores.

Esta técnica implica la valoración de los efectos del pH, las condiciones de operación y la selección del coagulante adecuado para superar las fuerzas de repulsión entre las partículas. Alguno de los coagulantes más empleados son el sulfato de aluminio, el sulfato de hierro, y el cloruro férrico [23].

Por ejemplo, Kurniawan y col. (2006), han recogido la eficacia de dos coagulantes,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  para la eliminación de metales pesados procedentes de lixiviados estabilizados que contienen altas cargas de compuestos orgánicos e inorgánicos. Las sales de hierro permiten eliminar más compuestos orgánicos (55%) que las sales de aluminio (42%), para una misma dosis de coagulante (0,035 mol/L de Fe o Al), y una DQO inicial de 4100 mg/L. La eliminación de metales pesados usando  $\text{FeCl}_3$  como coagulante se ve favorecida a pH básico.

Para mejorar la eliminación de la DQO de los lixiviados, la cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y el NaOH pueden ser empleados como coagulantes para precipitar metales y como controladores del pH durante la coagulación con sales de hierro o aluminio. Sin embargo, la cal no se aconseja si posteriormente se aplica un proceso de ósmosis inversa, debido a la posibilidad de obturación de la membrana por la formación de  $\text{CaCO}_3$  [23].

Pero la coagulación-floculación presenta problemas, se producen una gran cantidad de lodos y hay un incremento de la concentración de hierro o aluminio en las aguas tratadas de esta manera [26].

- Adsorción con carbón activo

Básicamente la adsorción es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia transfiere de una fase líquida a un sólido, y queda retenida mediante interacciones físicas y químicas. Debido a las propiedades físicas inherentes como gran área superficial, porosidad, altas capacidades de adsorción y superficies de reacción, la adsorción usando carbón activo granulado (GAC) y carbón activo en polvo (PAC), han sido considerados para eliminar los contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas residuales.

El tratamiento con carbón activo granular suele llevarse a cabo en columnas en las cuales éste, que se encuentra en la parte inferior de la misma, entra en contacto con el efluente a tratar, que normalmente se introduce por la parte superior. Este sistema tiene el problema del ensuciamiento, por lo que suele disponer varias columnas en serie o en paralelo para poder realizar lavados a contracorriente sin dejar de funcionar el sistema.

El tratamiento con carbón activo en polvo consiste en su adición al efluente en un tanque y dejándolo actuar durante un tiempo, tras este tiempo se le deja sedimentar y se extrae del fondo del tanque, aunque algunas veces es necesario añadir coagulante para el proceso que tenga lugar. En caso de no llevarse a cabo la coagulación también se puede optar por una filtración.

Un estudio llevado a cabo utilizando carbono activo granulado como adsorbente con tamaños de partícula entre 0.2-0.4mm, mostró que tras dos horas de experimento y con una concentración inicial de 2 mg/l de BPA, el 98,2% del Bisfenol A era eliminado [27].



El tratamiento de lixiviados de vertederos usando por separado tres tipos de adsorbentes, carbón activo granulado (GAC), alúmina activada y/o cloruro férrico, ha demostrado que el efluente tratado con carbón activo es tratamiento más efectivo para la eliminación de metales pesados (Cd(II), Cu(II), Cr(III), Mn(II), Pb(II) y Zn(II)). Para una concentración inicial de 184 mg/L, el 80-96% de los metales pesados son eliminados en un rango de pH de 6-7,7, utilizando para ello 2 g/L de GAC. La capacidad adsorbente del carbón activo se ajusta a las isothermas de Freundlich [29].

En Grecia, se estudió la adsorción de compuestos orgánicos procedentes de lixiviados del vertedero de Thessaloniki utilizando carbón activo en polvo, variando la dosis de 0,2 a 10 g/L. Aproximadamente el 90% de DQO, con un concentración inicial de 5690 mg/L, fue eliminada utilizando 6 g/L de PAC [29]. En general, el empleo de la adsorción con carbón activo (GAC o PAC) es efectivo para la eliminación de compuestos no biodegradables procedentes de lixiviados. Para valores de DQO iniciales de entre 940 y 7000 mg/L, se puede conseguir eliminar el 90% de DQO. Sin embargo, es necesario regenerar periódicamente el carbón activo, elevando por tanto los costes del tratamiento y limitando su aplicación en países en desarrollo [29].

- Procesos con membranas

Los procesos con membranas consisten en separar dos soluciones con diferente concentración a través de una membrana semipermeable. Para ello se establece una diferencia de presión entre ambos lados de la membrana. Los métodos más comunes son la microfiltración y ultrafiltración operando por separado o en combinación con ósmosis inversa y nanofiltración.

Las modernas membranas de ósmosis son capaces de retener tanto compuestos orgánicos como inorgánicos, alcanzando niveles de eficiencia del 98-99%.

La desventaja que presentan estos procesos es la obstrucción de la membrana, ya que quedan retenidos tanto en la superficie de la membrana como en el interior de sus poros los diferentes compuestos orgánicos, inorgánicos y sustancias biológicas. Las incrustaciones en la membrana conducen a una disminución del flujo de permeado lo que hace que se requiera una mayor carga de trabajo para poder garantizar una capacidad continua de las membranas. Llegará un punto en que la presión aumentará tanto que ya no será rentable ni económica ni técnicamente.

Normalmente, antes de un proceso con membranas se llevan a cabo pretratamientos biológicos, procesos de coagulación-floculación, o combinación de sistemas biológicos con tratamientos de oxidación química, para eliminar sustancias disueltas o coloides que obstruyen la membrana [23].

### **1.2.3. Procesos de oxidación avanzada (POAs)**

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se basan en procesos químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los POAs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de gran poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). Este radical también puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

La Tabla 1.5 muestra un listado de los POAs, clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos [30].

Tabla 1.5. Procesos avanzados de oxidación [30]

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 ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones	UV/ $O_3$
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica-Ultrasonidos	Fotocatálisis heterogénea

Entre las ventajas que presentan los procesos de oxidación avanzada se encuentran las siguientes [30]:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb)
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.

- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.

Los POAs son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

Los procesos involucrados en los procesos de oxidación avanzada poseen una mayor facilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente radicales hidroxilo,  $\text{OH}\cdot$ . Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos como el  $\text{O}_3$ . La Tabla 1.6 , que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el  $\text{OH}\cdot$  es el oxidante mas energético. En la Tabla 1.7 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, se debe destacar que, para ser eficientes, los POAs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Tabla 1.6. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [30]

Especie	$E^0$ (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxid de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

\*Los potenciales dados están referidos al electrodo normal de hidrógeno

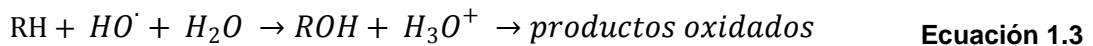
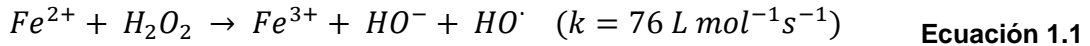
Tabla 1.7. Constantes de velocidad ( $k$  en  $L mol^{-1} s^{-1}$ ) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos [30]

Compuesto	HO·	O <sub>3</sub>
Alquenos clorados	$10^9-10^{11}$	$10^{-1}-10^3$
Fenoles	$10^9-10^{10}$	$10^3$
Aromáticos	$10^8-10^{10}$	$1-10^3$
Cetonas	$10^9-10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8-10^9$	$10^{-2}-1$
Alcanos	$10^6-10^9$	$10^{-2}$

### 1.2.3.1. Fenton

Lo conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Más tarde Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO· por la Ecuación 1.1. Dichos

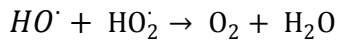
radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



A pH<3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a través de un mecanismo en cadena.

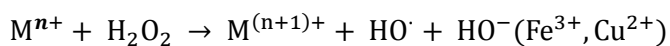


El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO·; sin embargo, los HO· pueden ser atrapados por un exceso de iones Fe<sup>2+</sup> (Ecuación 1.2), por los halógenos, el mismo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Ecuación 1.9) o el radical perhidroxilo (Ecuación 1.10):



Ecuación 1.10

Actualmente se cree que otras especies, de Fe (IV) o Fe(V) (como  $FeO^{3+}$  y complejos de ferrilo o perferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de  $Fe^{2+}$  es pequeña con relación a la de  $Fe^{3+}$ , ya que la Ecuación 1.5 es más lenta que la Ecuación 1.1. Ambos radicales, el  $HO\cdot$  y el  $HO_2\cdot$  reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con  $H_2O_2$  es alta, y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en segundos o minutos de exceso de  $H_2O_2$ . Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe(III)- $H_2O_2$ , y que el reactivo de Fenton con exceso de  $H_2O_2$  es esencialmente un proceso de  $Fe^{3+}/H_2O_2$ . Por ello estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe(III) o el Cu(II), y se las conoce como reacciones tipo Fenton:



Ecuación 1.11

El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y a velocidad inicial de la mineralización son mayores cuando se parte de Fe(II); como contrapartida, las sales de Fe(III) producen una concentración estacionaria de Fe(II). Se debe usar aquí también un pH menor de 2,8.

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales

con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO. También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables y para el tratamiento de suelos.

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico y el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe(II) puede causar condiciones para el atrapamiento de HO·, como se ha mencionado, de acuerdo con la Ecuación 1.2, Ecuación 1.9 y Ecuación 1.10.

A  $\text{pH} > 5$  se genera hidroxilos de Fe(III) sólidos que obligan a su posterior gestión. Es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente. Teóricamente, la relación estequiométrica molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{substrato}$  debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el HO·. La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción.

En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ , que contiene 20% de hierro activo. Se han usado otros compuestos de hierro, incluyendo sólidos como la goetita, por ejemplo, en la destrucción de tricloroetileno. No se logra en estos casos, por lo general, la mineralización completa; se



forman intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos), que reaccionan muy lentamente con el  $\text{HO}\cdot$ , y predomina la reacción improductiva (Ecuación 1.2). A veces pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente.

Una desventaja del proceso de Fenton es que no es capaz de mineralizar por completo todos los compuestos orgánicos presentes en el agua. Esto se debe a que las especies generadas en las últimas etapas de la oxidación (ácidos carboxílicos y dicarboxílicos) forman complejos estables con el hierro, evitando así el ataque de los radicales  $\text{HO}\cdot$  y deteniendo el ciclo catalítico antes de alcanzar la mineralización completa.

#### **1.2.3.2. Foto-Fenton**

Ya se ha mencionado que los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización completa y que puede utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante. La irradiación presenta las siguientes ventajas [30]:

- La fotólisis de hidroxocomplejos de  $\text{Fe}^{3+}$  es una fuente adicional de  $\text{OH}\cdot$ .
- El  $\text{Fe(II)}$  fotogenerado de esta manera produce  $\text{OH}\cdot$  adicionales y continúa el ciclo.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de  $\text{Fe(II)}$  a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usa radiación de  $\lambda < 360$  nm, se puede aprovechar la producción de  $\text{OH}\cdot$  por fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El método es eficiente pero tiene la desventaja de requerir el agregado continuo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el mantenimiento de condiciones ácidas. Los usos más frecuentes para esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas

industriales, suelos y lixiviados; puede tratar con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas y plaguicidas.

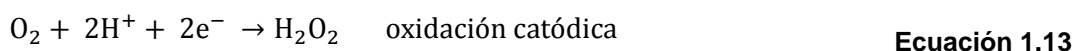
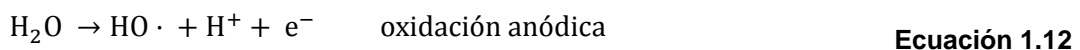
### 1.2.3.3. Electro-Oxidación

El estudio del proceso de electro-oxidación (EO) para el tratamiento de aguas residuales viene desarrollándose desde el s.XIX, con el análisis de la descomposición electroquímica de cianuro.

Estos procesos utilizan electricidad para producir una reacción química destinada a la eliminación de contaminantes presentes en las aguas. En el sistema electroquímico la fuente de potencia genera la diferencia de potencial entre los dos electrodos, con la consiguiente oxidación de algunas especies en la superficie de uno de los electrodos (ánodo) y la reducción de otras en el otro (cátodo).

El objetivo del tratamiento electrolítico de aguas residuales es la oxidación o la reducción de los contaminantes contenidos en las aguas, de modo que estas especies se transformen en otras con menor peligrosidad ambiental.

La aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de HO·, que oxida luego la materia orgánica.



Las reacciones que ocurren en una celda electroquímica se pueden clasificar en procesos electroquímicos directos e indirectos.

- Procesos electroquímicos directos: La oxidación de los contaminantes contenidos en el agua residual tiene lugar tras la adsorción de la especie contaminante sobre la superficie anódica, y la posterior sustracción de electrones.

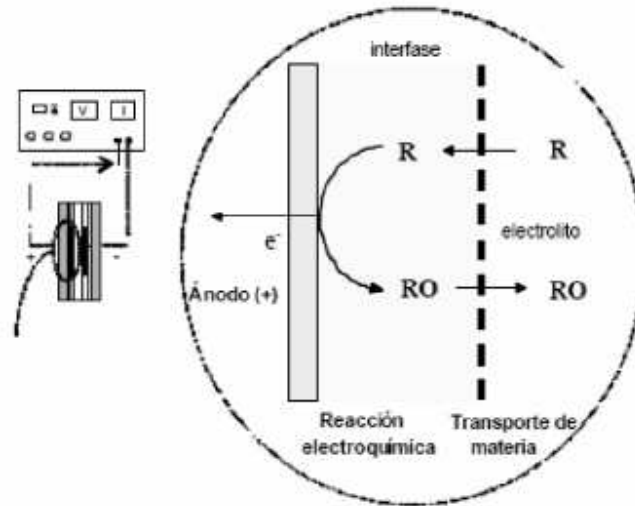


Figura 1.4. Proceso de oxidación electroquímica directa [31]

En estos procesos tiene gran importancia la transferencia de contaminantes desde el seno del agua en tratamiento hasta la superficie electrónica. En la mayor parte de los casos, la transferencia de materia es el proceso limitante. Este hecho tiene una gran influencia, puesto que si no llegan suficientes contaminantes a la superficie electrónica, los electrones involucrados en el tratamiento son destinados a la oxidación del agua para generar oxígeno, el cual carece de valor. Como consecuencia, la eficacia del proceso disminuye y el proceso empeora.

- Procesos electroquímicos indirectos: Este tipo de procesos es especialmente adecuado para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con bajas concentraciones de materia orgánica. El objetivo es generar en las superficies electródicas agentes oxidantes enérgicos que, posteriormente, oxiden a la materia orgánica en todo el volumen de líquido de tratamiento. El mecanismo de funcionamiento es similar al de otros procesos de oxidación convencional y avanzada y en ocasiones el

agente oxidante que se emplea es el mismo. Existen dos variantes de este tipo de procesos en función de las características del agente oxidante empleado. Por lo general se suelen añadir iones inorgánicos y metálicos.

La primera vertiente la constituyen aquellos procesos en los que el agente oxidante generado, o su producto de reducción, puede ser vertido con el efluente tratado, ya que su presencia no supone un incremento en la peligrosidad ambiental del residuo tratado. El ejemplo más común es la adición de iones cloruro, que una vez oxidados en el ánodo dan lugar a la formación de cloro libre (HClO/OCl<sup>-</sup>), aumentando la velocidad de los procesos de oxidación que pueden tener lugar en el reactor electroquímico.

La segunda variante es aquella en la que el agente oxidante es un ión metálico Ag<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, etc. El problema de emplear estos iones es la peligrosidad de los efluentes contaminados con estos iones la cual puede ser superior a la del efluente a tratar. Por este motivo, el agente oxidante debe funcionar en circuito cerrado para evitar su vertido. Por tanto, tras su actuación, la especie reducida se reintroduce en la celda para volver a regenerar el agente oxidante.

Los procesos electroquímicos son procesos complejos que dependen de muchas variables. Los parámetros de operación más importantes son:

- Voltaje

Es la variable manipulable con mayor influencia en el tratamiento electroquímico de un agua residual. Operar a altos voltajes o densidades de corriente favorece la aparición de oxidantes químicos inorgánicos, es decir favorece la oxidación indirecta, aunque trae asociada una disminución en el rendimiento electroquímico que favorece la evolución anódica del oxígeno.

Es importante resaltar que los costes de un proceso electroquímico dependen del potencial aplicado (V) y por tanto se incrementan notablemente cuando se opera a elevados potenciales, o a elevadas densidades de corriente. El consumo energético de la celda (W) es directamente proporcional al potencial aplicado (V) según se muestra en la Ecuación 1.14, en la que J es la densidad de corriente, y A es el área del electrodo.

$$W = J \cdot A \cdot V$$

**Ecuación 1.14**

#### - Electroodos

La importancia de los electroodos radica en que influyen tanto en la selectividad como en el consumo específico de energía y eficacia de la corriente y por tanto, en la economía del proceso.

Los principales parámetros requeridos en el material de los electroodos son su estabilidad física y química, su conductividad, su capacidad catalítica y en especial la existencia de grandes sobrepotenciales para el proceso de oxidación del agua [32]. Básicamente se utilizan dos tipos de electroodos como material anódico para estos procesos: recubrimientos de óxidos metálicos (óxidos de plomo y estaño sobre titanio) que presentan muy buenos rendimientos y derivados del carbono (forma vitrificada, de fibras, de negro carbón, de grafito poroso, de carbón activo y de diamante).

Existe un modelo desarrollado por el grupo del profesor Comninellis, que considera únicamente la oxidación directa y la oxidación a través de los radicales hidroxilo generados en el ánodo [33]. El modelo propuesto describe dos tipos de comportamiento en función de la densidad de corriente límite. La densidad de corriente límite para la mineralización de materia orgánica puede ser calculada a través de la siguiente expresión:

$$J_{\text{lim}} = 4 \cdot F \cdot k_m \cdot [DQO]$$

**Ecuación 1.15**

Donde,

$J_{\text{lim}}$ : Densidad de corriente límite ( $A/m^2$ )

F: constante de Faraday (C/mol)

$K_m$ : coeficiente de transporte de materia en la capa límite del líquido circulante adyacente al electrodo

El número 4 hace referencia a los electrones intercambiados en la reacción de mineralización de la materia orgánica.

Los regímenes de operación definidos para el modelo de Comninellis son los siguientes:

- $J$  aplicada  $<$   $J$  límite  $\rightarrow$  Proceso controlado por la corriente eléctrica aplicada
- $J$  aplicada  $>$   $J$  límite  $\rightarrow$  Proceso controlado por la transferencia de materia

#### **1.2.3.4. Fotocatálisis**

La fotocatálisis heterogénea es una técnica basada en la absorción de energía visible o UV por un sólido catalizador que recibe el nombre de fotocatalizador heterogéneo. Siendo este último, generalmente, un semiconductor de banda ancha.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas, bien por excitación directa del mismo, absorbiendo los fotones usados en el proceso; o bien por excitación inicial de las moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar electrones en el semiconductor [30].

En los experimentos llevados a cabo en este trabajo solo se tuvo la primera forma de excitación, la cual es la más común en fotocatalisis heterogénea.

La Figura 1.5 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con radiación de energía suficiente.

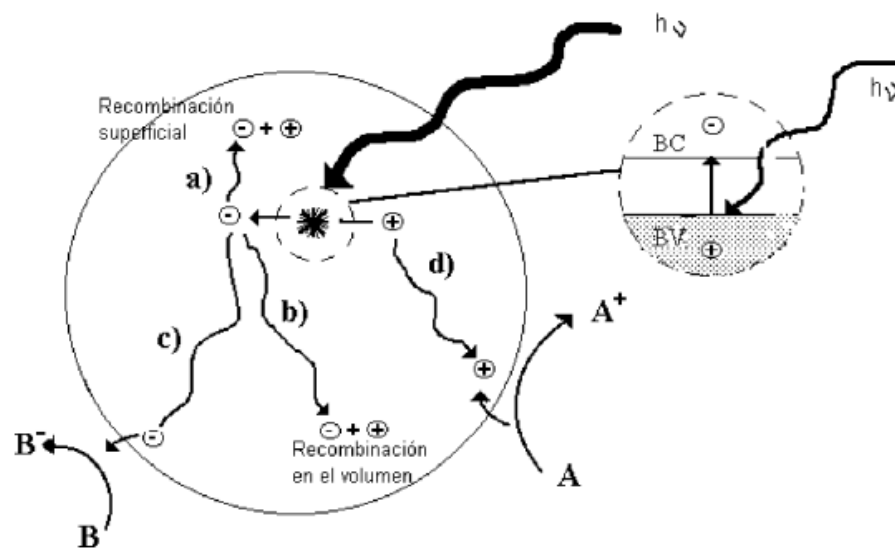


Figura 1.5. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación [30].

En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en el lapso, los electrones y huecos generados deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se combinan, y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo,  $O_2$  y materia orgánica).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdS$ , óxidos de hierro,  $WO_3$ ,  $ZnS$ , etc. En este caso de estudio, el catalizador

utilizado es  $\text{TiO}_2$ . Estos materiales son económicamente asequibles e incluso participan en procesos químicos naturales. Los fotocatalizadores más investigados son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente, el  $\text{TiO}_2$ , que presenta una elevada estabilidad química y es apto para trabajar en un amplio rango de pH.

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía de los niveles del semiconductor y del par redox de las especies adsorbidas. Así, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

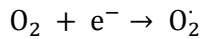
La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otro lado, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas y catódicas, pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con la luz visible, es una de las limitaciones más importantes del proceso. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diferentes estrategias entre las que se encuentran [30]:

- Modificación del semiconductor
- Uso de un sistema de semiconductores acoplados
- Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos.

Este proceso de oxidación avanzada, presenta bajos rendimientos para conversiones química, sin embargo, en términos de conversión del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas el rendimiento es adecuadamente elevado.

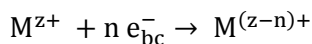


La fotocatalisis comparte con el resto de POAs la característica de involucrar en mecanismo de reacción, radicales hidroxilo. Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones:



Ecuación 1.16

Si las aguas contienen iones, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor:



Ecuación 1.17

La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales.

#### 1.2.3.5. Integración POA con tratamientos biológicos.

Los procesos de oxidación avanzada presentan una alternativa interesante para el tratamiento de aguas, pero estos presentan la desventaja de sus altos costes económicos como único tratamiento. Es por esto que se estudia la posibilidad de acoplar los POA con el tratamiento biológico convencional, el cual presenta costes más reducidos.

El uso de los procesos de oxidación avanzada se hace necesario cuando el efluente contiene compuestos de carácter no biodegradable y/o tóxico o contiene altas concentraciones de materia orgánica, y no se cumplen los límites de vertido.

Haciendo uso de estos dos procesos, la mineralización alcanzada mediante los POA no es necesario que sea completa, ya que el posterior proceso de

degradación biológica terminará con el contaminante. Esto quiere decir que mediante los procesos de oxidación avanzada sólo es necesario degradar el contaminante hasta que éste sea biodegradable y pueda ser asimilado en un posterior tratamiento biológico más económico.

Existen dos posibilidades de acoplamiento de estos dos procesos:

- POA como post-tratamiento (Biológico → POA): Se reducen los costes de los procesos de oxidación avanzada al haber reducido su carga inicial mediante el tratamiento biológico.
- POA como pre-tratamiento (POA → Biológico): Es el caso más estudiado. Los compuestos más persistentes se convierten en compuestos más biodegradables y susceptibles de ser tratados mediante un proceso biológico convencional.

En la Figura 1.6 se muestra la estrategia seguida para el tratamiento de un agua residual considerando su biodegradabilidad [34]:

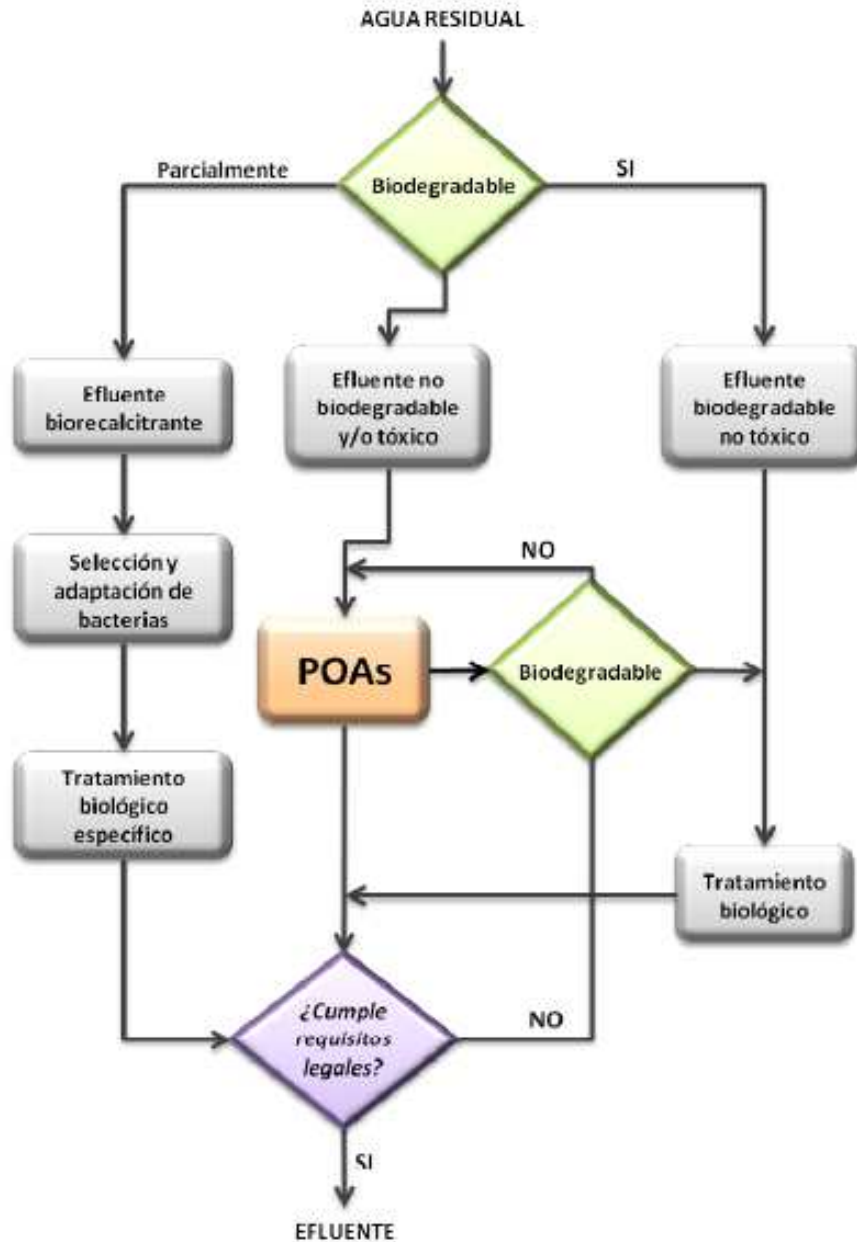


Figura 1.6. Estrategia de tratamiento de aguas residuales teniendo en cuenta la combinación de POAs y tratamiento biológico [34].

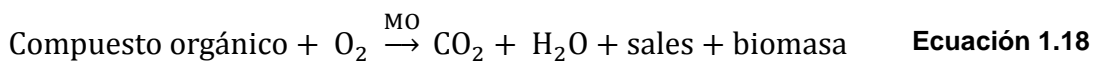
En resumen, el objetivo es diseñar un tratamiento integrado adecuado para minimizar los costes del proceso global. Como los POAs son mucho más costosos que los tratamientos biológicos convencionales, se busca reducir el tiempo de tratamiento y el consumo de reactivos manteniendo la capacidad del sistema para descontaminar las aguas residuales.

### 1.3. Evaluación de la biodegradabilidad y toxicidad

Según la Real Academia Española (RAE), la biodegradabilidad de un compuesto químico es la capacidad para ser degradado por acción biológica [35]. Es un parámetro determinante en el comportamiento ambiental de las sustancias químicas y una propiedad deseable de los productos que se liberan en grandes cantidades al medio natural, tales como detergentes, pesticidas, materiales de embalaje, etc.

La biodegradación consiste en la transformación de compuestos orgánicos, la mayoría de las veces, en productos menos tóxicos que los compuestos originales. Existen dos tipos:

- Primaria: conduce a simples alteraciones estructurales del compuesto.
- Última o mineralización: conduce a productos inorgánicos de bajo peso molecular y constituyentes celulares



Para la evaluación de la biodegradabilidad se han diseñado una serie de pruebas, las cuales buscan cuantificar el grado de persistencia de estructuras químicas en ambientes naturales o industriales. Algunas de estas pruebas han sido normalizadas para garantizar que sus resultados son confiables y válidos independientemente del laboratorio en el que sean obtenidos.

Las pruebas más utilizadas a nivel internacional son las que establece la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD), de las que derivan la mayoría de los métodos estandarizados por la Organización Internacional de Normalización (ISO). Las normas españolas bajo las siglas UNE, son concordantes con las prescripciones internacionales.

Según la OCDE (Organización para la cooperación y el desarrollo económico), la biodegradabilidad de una sustancia se determina utilizando tres niveles sucesivos de ensayo: las pruebas de biodegradabilidad inmediata, la biodegradabilidad intrínseca y de simulación. En la Tabla 1.8 y la Tabla 1.9 se muestran las pruebas que la OCDE ha propuesto para cada nivel de evaluación, así como las normas españolas UNE correspondientes.

Inicialmente se lleva a cabo una prueba de biodegradabilidad inmediata, con la finalidad de clasificar las moléculas en la categoría 'fácilmente biodegradables' con medios analíticos simples. Las condiciones experimentales de las pruebas inmediatas restringen al máximo las posibilidades de que la biodegradación suceda, razón por la cual se considera que un resultado positivo indica la biodegradabilidad de la sustancia en la mayoría de los medios naturales y de los sistemas de tratamiento.

Si el resultado de la prueba de biodegradabilidad inmediata es negativo, se procede a realizar una prueba intrínseca. Estas pruebas utilizan condiciones experimentales más favorables a la degradación, por lo que un resultado positivo implica que la sustancia es "intrínsecamente biodegradable" bajo las condiciones empleadas, aunque no necesariamente en el medio natural. Por otra parte, un resultado negativo indica muy probablemente la persistencia ambiental de la sustancia.

Finalmente, si la sustancia mostró una biodegradabilidad mediocre en una prueba intrínseca, se llevan a cabo pruebas de simulación. Tales pruebas tienen como objetivo estudiar su comportamiento en sistemas de tratamiento o medios naturales relevantes, para lo cual debe contarse con un cierto conocimiento de la distribución de la sustancia en los diferentes compartimentos ambientales (aguas, suelos, etc.). Si el resultado de la prueba de simulación pertinente es a su vez negativo, se presume que la sustancia persiste en el ambiente y que puede considerársela sujeta a restricciones en cuanto a su esquema de producción o comercialización; así

mismo, suele exigirse la búsqueda de compuestos sustitutos para un cierto uso [36].

Tabla 1.8. Pruebas de biodegradabilidad normalizadas [36].

<b>Pruebas de biodegradabilidad inmediata</b>	<b>NORMATIVA</b>	<b>OCDE</b>
Evaluación en medio acuoso de la biodegradabilidad aerobia “final” de los compuestos orgánicos. Método por análisis del carbono orgánico disuelto (COD)	UNE-EN ISO 7827:1996	301 A
Evaluación de la biodegradabilidad aerobia final de los compuestos orgánicos en medio acuoso. Método por valoración del dióxido de carbono producido.	UNE-EN ISO 9439:2000	301 B
<b>Prueba MITI I modificada</b>		<b>301 C</b>
Evaluación en medio acuoso de la biodegradabilidad aerobia “final” de compuestos orgánicos. Método por análisis de la demanda bioquímica de oxígeno (ensayo en recipientes cerrados)	UNE-EN ISO 10707:1998	301 D
Evaluación en medio acuoso de la biodegradabilidad aerobia “final” de compuestos orgánicos. Método por análisis del carbono orgánico disuelto (COD)	UNE-EN ISO 7827:1996	301 E
Evaluación de la biodegradabilidad aerobia final de los compuestos orgánicos en medio acuoso mediante determinación de la demanda de oxígeno en un respirómetro	UNE-EN ISO 9408:2000	301 F
Evaluación de la biodegradabilidad aerobia final de los compuestos orgánicos en medio acuoso. Método de análisis del carbono inorgánico en recipientes cerrados (ensayo del CO <sub>2</sub> en el espacio de cabeza)	Une-en iso 14593:2006	310

Tabla 1.9. Pruebas de biodegradabilidad normalizadas (cont. Tabla 1.8) [36].

<b>Pruebas de biodegradabilidad intrínseca</b>	<b>NORMATIVA</b>	<b>OCDE</b>
Determinación de la biodegradabilidad aerobia de los compuestos orgánicos en medio acuoso. Método semicontinuo de lodos activos (SCAS).	UNE-EN ISO 9887:1995	303 A
Evaluación de la biodegradabilidad aerobia final de los compuestos orgánicos en medio acuoso. Ensayo estático (Método Zhan-Wellens).		302 B
Prueba MITI II modificada		302 C
<b>Pruebas de simulación</b>		
Determinación de la eliminación y de la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos en medio acuoso. Ensayo de simulación de lodos activos.		303 A
Prueba de simulación de tratamiento aerobio con biomasa fija		303 B
Prueba de biodegradabilidad intrínseca en suelos		304 A
Prueba de biodegradabilidad en agua marina		306
Prueba de transformación aerobia y anaerobia de suelos		307
Prueba de transformación aerobia y anaerobia en sedimentos acuosos		308
Prueba de mineralización aerobia en agua superficial		309
Evaluación de la biodegradabilidad anaerobia “final” de los compuestos orgánicos con lodos de digestión. Método por medida de la producción de biogás.	UNE-EN ISO 11734:1999	311



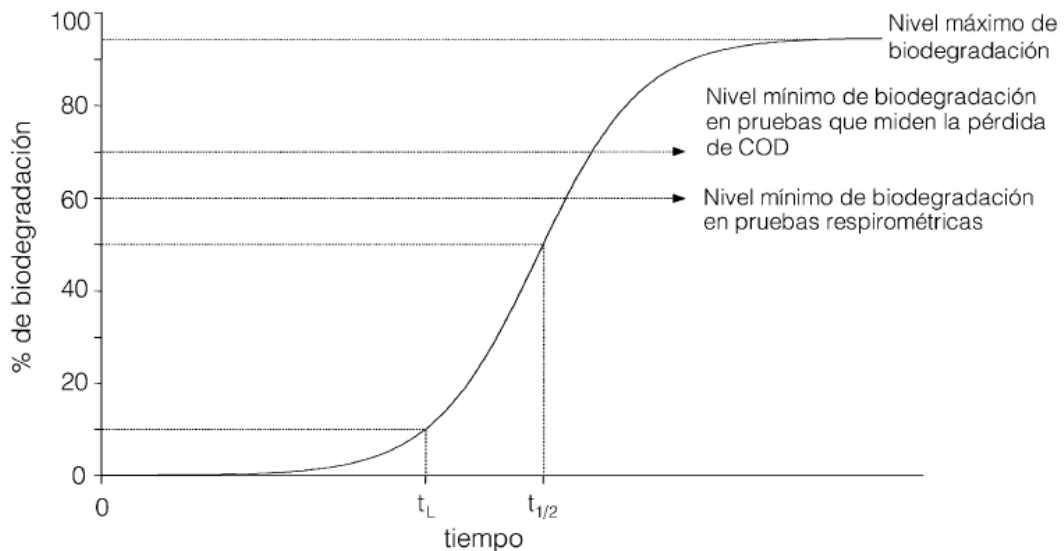
### Ensayos de biodegradabilidad inmediata

La OECD ha normalizado varias pruebas de biodegradabilidad inmediata, cuyas condiciones experimentales se resumen en la Tabla 1.9. El principio general de estas pruebas es la incubación aerobia estática, o por lote, de una cantidad reducida de biomasa en un medio mineral, a pH neutro y a una temperatura entre 20 y 25°C. La sustancia de estudio se añade a una concentración definida, como única fuente de carbono y energía. El inóculo consiste en una población natural que no haya sido expuesta al compuesto de prueba.

Estas pruebas pueden aplicarse a una gran variedad de compuestos, debido a que se basan en el seguimiento de parámetros directos y no específicos a la molécula que se estudia, como el Carbono Orgánico Disuelto (COD), o bien de parámetros indirectos correlacionados con la mineralización de la molécula, como la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) o de la producción de CO<sub>2</sub>. Simultáneamente a la prueba se llevan a cabo análisis, que aseguran que los resultados no se deben a una degradación abiótica, a la eliminación física de la molécula por adsorción, a la toxicidad de la sustancia o a una actividad deficiente del inóculo; ésta última se evalúa con moléculas de referencia fácilmente biodegradables, tales como la anilina o el acetato de sodio. Los resultados de los ensayos respirométricos se corrigen con la respiración endógena del inóculo, la cual se mide en ausencia de la sustancia de prueba.

El nivel límite de biodegradación exigido por estas pruebas es una disminución del 70% del COD en un período de 28 días. Para un resultado positivo, los niveles de biodegradación deben además alcanzarse en los diez días que se suceden al final de la fase de latencia, la cual se define arbitrariamente como el tiempo necesario para alcanzar una biodegradación del 10%. A este criterio se le conoce como 'la ventana de los 10 días'. El nivel máximo de biodegradación presentado al cabo de 28 días, la duración de la fase de latencia ( $t_L$ ) y el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), definido como el

tiempo transcurrido para obtener una biodegradación del 50%, se representan como resultado de las pruebas. La obtención de estos parámetros se observa en la Figura 1.7.



**Figura 1.7. Representación esquemática de un proceso de biodegradación. COD: Carbono orgánico disuelto;  $t_L$ : Tiempo de latencia;  $t_{1/2}$ : Tiempo de vida media. [36]**

La selección de una prueba se lleva a cabo considerando las propiedades fisicoquímicas de la sustancia. Los compuestos volátiles deben de evaluarse en sistemas cerrados y preferiblemente mediante la concentración de  $O_2$  disuelto (por ejemplo, prueba 301 D). La biodegradación de los compuestos poco solubles en agua no deberá cuantificarse mediante el consumo de COD (evitar las pruebas 301 A y E), mientras que deberán preferirse los ensayos respirométricos para los compuestos adsorbibles.

Sin embargo, la sola elección de un método puede afectar el resultado de la prueba. Por la reducida concentración de biomasa que estipulan, las pruebas 301 D y E proporcionan más resultados negativos, ya que suelen necesitar largos períodos para que los microorganismos puedan reproducirse suficientemente. Por otra parte, dado que un resultado positivo en alguna de estas pruebas 'restrictivas' garantiza que el compuesto se biodegradará rápidamente, son las más indicadas para los compuestos que se encontrarán en grandes cantidades en el medio ambiente [36].

Tabla 1.10. Condiciones experimentales de las pruebas de biodegradabilidad de la OCDE [36].

PRUEBA	FUENTE DEL INÓCULO	INÓCULO (Células/L)	COMPUESTO DE PRUEBA (mg/L)	DESCRIPCIÓN
301 A	Efluente secundario, extracto del suelo, agua superficial o lodos activados	$10^7$ - $10^8$	10-40 (mg COD/L)	Prueba de matraz agitado con seguimiento de la pérdida de COD
301 B	Efluente secundario, extracto de suelo, agua superficial o lodos activados	$10^7$ - $10^8$	10-20 (mg COD/L)	Prueba respirométrica en un dispositivo que capta el CO <sub>2</sub> producido
301 C	Lodos precultivados en peptona y glucosa	$10^7$ - $10^8$	100	Prueba respirométrica en un medidor de DBO
301 D	Efluente secundario, agua superficial	$10^4$ - $10^6$	2-10	Prueba respirométrica en un medidor de DBO
301 E	Efluente secundario	$10^5$	10-40 (mg COD/L)	Prueba de matraz agitado con seguimiento de la pérdida de COD
301 F	Efluente secundario, extracto de suelo, agua superficial o lodos activados	$10^7$ - $10^8$	100	Prueba respirométrica manométrica
310	Efluente secundario, extracto de suelo, agua superficial o lodos activados	$10^5$ - $10^8$ (UFC/L)	10-20 (mg COD/L)	Prueba respirométrica en recipientes cerrados con el seguimiento del C inorgánico producido en la fase líquida o gaseosa

### Pruebas de biodegradabilidad intrínseca

Las pruebas de biodegradabilidad intrínseca se desarrollan bajo condiciones ambientales más favorables a la biodegradación, sobre todo en lo que concierne a la duración del ensayo y al mantenimiento de una viabilidad elevada del inóculo. Lo anterior se logra mediante la adaptación previa del inóculo a la sustancia y a la adición de una fuente adicional de carbono. La OCDE ha normalizado tres pruebas de biodegradabilidad intrínseca en medio aerobio: los ensayos SCAS (Semi-Continuous Activated Sludge), Zahn-Wellens, y MITI II (Ministry of International Trade and Industry), descrito en las pruebas 302 A, B y C, respectivamente (Tabla 1.11).

En la prueba SCAS, una muestra de lodos activados se expone tanto a la sustancia como a un efluente doméstico durante 23 horas, al cabo de las cuales se obtiene el sobrenadante para su análisis en términos de COD. El sobrenadante se reemplaza por un volumen equivalente de efluente doméstico y se añade nuevamente la sustancia de prueba (20 mg COD/L), para reiniciar el ciclo. Debido a su prolongada duración (hasta 6 meses) y al contacto continuo con el efluente, que hace a la vez de inóculo y fuente alterna de C, ésta es una prueba muy adecuada para la determinación de la biodegradabilidad intrínseca.

La prueba MITI II permite evaluar la biodegradabilidad de sustancias insolubles en agua. Sin embargo, al igual que la prueba inmediata MITI I, especifica un protocolo de preparación del inóculo sumamente complicado, que precisa de 10 muestras naturales (por ejemplo, suelo, agua superficial, lodos activados) y su posterior precultivo con peptona y glucosa en modo semidiscontinuo durante al menos 30 días. Varios autores han concluido que este procedimiento, lejos de aumentar el potencial de biodegradación del inóculo, produce más resultados negativos que otras pruebas con igual concentración de biomasa [36].

La prueba Zahn-Wellens se lleva a cabo en modo discontinuo, y se basa también en el seguimiento de la pérdida de COT o DQO. En este ensayo se pone en contacto fangos activos (preferentemente de la depuradora que vaya a recibir las aguas residuales), nutrientes y el compuesto a estudiar en solución acuosa como la única fuente de carbono. Esta mezcla se mantiene con aireación, agitación y en la oscuridad o bajo luz difusa durante 28 días a 20-25°C. El seguimiento de la concentración de carbono orgánico total o la demanda química de oxígeno, permite determinar el % de biodegradabilidad en cada momento. Se considera el 70 % de biodegradabilidad el umbral a partir del cual el compuesto se puede considerar como biodegradable.

Tabla 1.11. Condiciones experimentales de las pruebas de biodegradabilidad intrínseca de la OCDE [36].

PRUEBA	FUENTE DEL INÓCULO	INÓCULO (Células/L)	COMPUESTO DE PRUEBA (mg/L)	DESCRIPCIÓN
302 A	Lodos activos y aguas residuales urbanas	1-4	20 (mg COD/L)	Prueba semicontinua con seguimiento del COD
302 B	Lodos activados lavados	0,2-1	50-400 (mg COD/L)	Prueba discontinua con seguimiento del COD
302 C	Lodos precultivados en peptona y glucosa	0,1	30	Prueba respirométrica en un medidos de DBO

### Pruebas de simulación

El ensayo 303 A, que reproduce una planta de tratamiento de aguas residuales mediante lodos activos, es la prueba de simulación más utilizada. En esta prueba se determina la velocidad de eliminación de la sustancia, contenida en un agua residual sintética a base de peptona, en un modulo de lodos activos, compuesto básicamente de un reactor agitado con un tiempo de retención de 6 días y un decantador que separa el agua tratada. La biodegradabilidad de la sustancia se calcula a partir del COD eliminado en un tiempo de residencia hidráulica de 3-6 horas y considerando los resultados de una prueba testigo realizada simultáneamente sin la sustancia. Un inconveniente de la sustancia es que utiliza concentraciones muy elevadas con respecto a las que suelen encontrarse en la mayoría de las plantas de tratamiento, lo que conduce a cinéticas y mecanismos de biodegradación distintos a los que suceden en la realidad. La OCDE propone la prueba 303 B, en la cual se simula un sistema de tratamiento de aguas residuales por biomasa fija [36].

Además existen una serie de parámetros para estimar la biodegradabilidad, uno de ellos es la relación existente entre la Demanda Bioquímica de Oxígeno y la Demanda Química de Oxígeno, (DBO/DQO), que nos indica qué parte del contenido químico oxidable de un agua es susceptible de ser eliminada por la acción de los microorganismos. Un valor superior a 0,5 es considerado como un grado satisfactorio de biodegradabilidad y biocompatible con las condiciones requeridas para un tratamiento posterior, por ejemplo, una estación depuradora. La técnica de la DBO está muy estandarizada, existen equipos en el mercado especialmente diseñados para este fin. El método además exige réplicas para un cálculo estadístico fiable. El método habitual suele precisar de 5 días, y a partir de ahí ya se puede obtener un resultado de DBO ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ ) que se puede utilizar para prever la biodegradabilidad al contrastarlo con el resultado de DQO.

También existen otros parámetros para obtener la biodegradabilidad de un efluente, como son los métodos de estimación teórica de la biodegradabilidad y el Estado de Oxidación Medio [37].

- **Métodos para la estimación teórica de la biodegradabilidad (probabilísticos)**

La biodegradabilidad en diferentes condiciones puede variar dependiendo de la estructura química del compuesto. En general, los compuestos aromáticos que son captadores de electrones aumentan la persistencia de la sustancia química, mientras que los grupos funcionales que son donadores de electrones (ácidos carboxílicos, fenoles, aminas), generalmente aumentan el grado de biodegradabilidad del compuesto.

Existen tres modelos recomendados para la predicción de la biodegradabilidad de una amplia variedad de sustancias químicas orgánicas, teniendo en cuenta la estructura química de las mismas. Estos modelos han sido seleccionados porque están bien documentados, y porque han sido probados y validados para un número elevado de compuestos químicos [37].

- ✓ Modelo cualitativo basado en la subestructura ("Qualitative Substructure Model")

Este modelo ha sido desarrollado por Niemi y colaboradores [37] usando una base de datos de Demandas Biológicas de Oxígeno (DBO) convertidas a tiempos de vida media, asumiendo, por ejemplo, que una DBO teórica del 50% o mayor obtenida para cinco días, tiene una vida media ( $t_{1/2}$ , tiempo necesario para que el 50% de la concentración inicial sea eliminada), de cinco días, y que una DBO teórica del 25% obtenida para diez días, tienen una vida media de 20 días. Usando estos datos, se identifican rasgos estructurales asociados a productos químicos que son biodegradables o persistentes. Si la sustancia química no presenta ninguna estructura no biodegradable, el compuesto se clasifica como persistente, pero si no



presenta estructuras no biodegradables, y si alguna biodegradable, la sustancia se clasifica como biodegradable. Los compuestos químicos que no disponen de ninguna de estos dos tipos de estructuras se consideran como inclasificables.

Teniendo en cuenta esto, los productos químicos persistentes presentan un  $t_{1/2}$  superior a 15 o 20 días. Mientras que aquellos que son biodegradables tienen un  $t_{1/2}$  inferior a 15 o 17 días [37].

✓ Programa de probabilidad de biodegradabilidad  
("Biodegradability Probability Program")

Este modelo permitió obtener mediante regresión lineal y no lineal una serie de coeficientes para determinados fragmentos estructurales, gracias a la evaluación experimental de 264 sustancias químicas pertenecientes a la base de datos conocida como BIODEG.

Posteriormente se desarrolló una versión revisada de este modelo ampliando el número de compuestos químicos evaluados a 295. Este modelo, en su versión más reciente, dispone de coeficientes para diversos fragmentos estructurales de sustancias químicas, obtenidos de forma experimental que permiten mediante la aplicación de una ecuación lineal y otra no lineal determinar la biodegradabilidad de un compuesto de forma cualitativa (con los valores de la base de datos BIODEG), y de forma cuantitativa en valores temporales (biodegradabilidad primaria y final) [37].

Los valores cualitativos de probabilidad que se pueden obtener con el modelo procedente de la base de datos BIODEG son los siguientes:

- Si la probabilidad es  $> 0,5$ , la sustancia química se biodegrada fácilmente.
- Si la probabilidad es  $< 0,5$ , la sustancia no se biodegrada fácilmente.

Para el caso de los valores cuantitativos de biodegradabilidad primaria y final, dependen del valor numérico que se obtiene:

- Si el valor numérico = 5, se requieren horas para biodegradar el compuesto químico.
- Si el valor numérico = 4, se requieren días para biodegradar el compuesto químico.
- Si el valor numérico = 3, se requieren semanas para biodegradar el compuesto químico.
- Si el valor numérico = 2, se requieren meses para biodegradar el compuesto químico.
- Si el valor numérico = 1, el compuesto químico tardará más que varios meses en biodegradarse (hasta años).

✓ Modelo alifático acíclico y aromático monocíclico (“Acyclic Aliphatic and Monocyclic Aromatic Model”)

Este modelo se basa en siete fragmentos estructurales alifáticos acíclicos y nueve aromáticos monocíclicos, y está subdividido en tres modelos que dependen del grupo funcional presente en la sustancia química:

- Modelo para compuestos alifáticos acíclicos, desarrollado a partir de cinco fragmentos estructurales sin ácido fosfórico ni aminas terciarias.
- Modelo para compuestos alifáticos acíclicos conteniendo ácido fosfórico o aminas terciarias, desarrollado a partir de siete fragmentos estructurales.
- Modelo para sustancias aromáticas monocíclicas, desarrollado a partir de nueve fragmentos estructurales.

Para todos los modelos, si el factor de biodegradabilidad (B) calculado es mayor de cero, el compuesto químico es considerado como fácilmente biodegradable, pero si es inferior a cero, la sustancia es considerada como difícilmente biodegradable. Estos modelos han sido seleccionados porque están bien documentados, y porque han sido probados y validados por un

número elevado de compuestos químicos. Sin embargo, no es aconsejable utilizar estos métodos cualitativos como única herramienta en la determinación de la biodegradabilidad de un efluente, sobre todo teniendo en cuenta que los contaminantes originales suelen ser completamente eliminados por un POA para alcanzar una mejora de la biodegradabilidad, que permita completar el tratamiento mediante una oxidación biológica segura [37].

- **Estado de oxidación medio**

Otro de los parámetros empleados en la evaluación de la biodegradabilidad es el denominado Estado de Oxidación Medio (EOM), que se puede calcular mediante la Ecuación 1.19, donde el COT (Carbono Orgánico Total) y la DQO (Demanda Química de Oxígeno) están expresados en moles de C/L y moles de O<sub>2</sub>/L, respectivamente:

$$EOM = 4 \times \left( \frac{COT - DQO}{COT} \right) \quad \text{Ecuación 1.19}$$

EOM varía entre +4 (para el CO<sub>2</sub>, el estado más oxidado posible del carbono), y -4 (para el CH<sub>4</sub>, su grado más reducido). El EOM varía en función del tiempo de tratamiento e indica el grado de oxidación de los distintos compuestos orgánicos existentes en el agua y, cuando es aplicado a procesos de Oxidación Avanzada, puede servir para determinar el momento óptimo de transferencia a un tratamiento biológico [37].

Por otro lado, la posible combinación entre los PAO y los tratamientos biológicos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias tóxicas o no biodegradables, hace necesaria la aplicación de métodos de análisis toxicológicos y biológicos que permitan evaluar el grado de toxicidad y biodegradabilidad de un efluente, antes de ser transferido a

un proceso biológico que complete la oxidación del mismo. La determinación de la toxicidad de un agua residual en distintas fases de su tratamiento fotocatalítico puede llevarse a cabo mediante bioensayos de toxicidad aguda (tiempo máximo de exposición 96 horas), utilizando diferentes microorganismos. En determinados casos, estos análisis permiten incluso predecir la biodegradabilidad del efluente, y determinar su biocompatibilidad con el medioambiente sin necesidad de completar la mineralización del mismo mediante PAO.

Actualmente, hay numerosos procedimientos disponibles para la realización de bioensayos de toxicidad [37], sin embargo, como la toxicidad es una respuesta biológica, un sistema de monitorización universal de la misma no está disponible y por tanto, para aumentar la fiabilidad de la evaluación de toxicidad, es necesario utilizar diferentes organismos y que representen a distintos grupos taxonómicos del medio.

Los bioensayos de toxicidad pueden estar compuestos por una bacteria luminiscente (*Vibrio fischeri*), un cnidario (*Hydra attenuata*), un microcrustáceo (*Daphnia magna*) o un pez (*Cnesterodon decemmaculatus*). Los bioensayos más utilizados habitualmente para evaluar muestras procedentes de PAO, son la movilidad de *Daphnia magna* y la bioluminiscencia de *Vibrio fischeri*. Ambos no precisan de una elevada inversión en equipos ni de una especialización excesiva en su manejo [38]. La evaluación de la toxicidad también se puede seguir por medidas de la demanda de oxígeno, obtenida mediante un ensayo de respirometría.

- **Microcrustáceo: *Daphnia magna***

La ‘pulga de agua’ es un invertebrado de agua dulce perteneciente a los crustáceos, del suborden Diplostracos o Cladocera, género *Daphnia*. *Daphnia magna* alcanza una longitud de 5 a 6 mm y se puede ver en la Figura 1.8.

Los invertebrados son seleccionados como organismos idóneos para los análisis de toxicidad porque representan un eslabón intermedio en la cadena alimenticia. Forman el zooplancton que se alimenta de algas y constituyen un eslabón importante entre los productores primarios y los peces. Su hábitat natural son aguas ricas en sustancias nutritivas, como lagos y estanques. En cuanto a su morfología, se caracterizan por tener un caparazón que protege el tronco, y presentar en la cabeza unas potentes antenas, responsables de la locomoción, desarrollando un movimiento vertical y espasmódico.

La especie *Daphnia magna* es uno de los invertebrados más utilizados en los ensayos de toxicidad. Su pequeño tamaño, ciclo de vida corto, y facilidad de cultivo lo hacen un buen organismo de elección para estos bioensayos. Su sensibilidad a determinados contaminantes se pone de manifiesto en numerosos estudios relacionados con la evaluación toxicológica de determinados contaminantes como metales pesados, detergentes o plaguicidas, a concentraciones incluso del orden de mg/L [37]. La presencia de agentes tóxicos en el medio puede afectar al sistema nervioso o digestivo de estos crustáceos, que se manifiestan en su capacidad de movilidad. La toxicidad aguda de muestras procedentes de una oxidación parcial de un agua residual se determina evaluando los diversos efectos observados tras la exposición de los crustáceos a diferentes estadios del tratamiento.



**Figura 1.8. Microcrustáceo (*Daphnia magna*) [31]**

- **Peces: *Cnesterodon decemmaculatus***

Los antecedentes de su empleo en bioensayos se concentran en Argentina donde ha sido utilizado a los efectos de determinar el grado de toxicidad de efluentes industriales, la toxicidad de ciertos contaminantes orgánicos, así como también para evaluar la contaminación en cursos de agua naturales.

La especie *Cnesterodon decemmaculatus* presenta una serie de características que la hacen propicia para ser empleada en bioensayos de toxicidad. Entre ellas destacan: su tamaño, es adecuado para el cultivo en laboratorio; se reproduce en condiciones de laboratorio; es vivípara pudiendo poner cada hembra del orden de 40 alevines; presenta dimorfismo sexual que permite diferenciar individuos machos de hembras, etc [38].



Figura 1.9. Peces (*Cnesterodon decemmacelatus*) [31]

- **Bacteria bioluminiscente: *Vibrio fischeri***

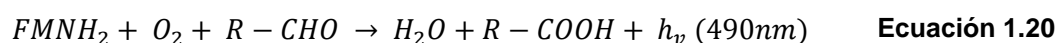
Los bioensayos de bacterias bioluminiscentes son análisis de inhibición metabólica que usan una suspensión estandarizada de bacterias luminiscentes. Los bioensayos de bacterias bioluminiscentes han sido validados para una gran variedad de aplicaciones medioambientales incluyendo la monitorización de efluentes, el análisis de sedimentos, de residuos peligrosos, aseguramiento de la eficiencia de procesos biológicos de depuración, y biomonitorización en general. Las bacterias luminiscentes tienen varios atributos que respaldan su uso para bioensayos de toxicidad: su pequeño tamaño (menos que una micra de diámetro) que proporciona

una relación superficie/volumen muy alta, su relativamente sencilla morfología y su carencia de compartimentación en las funciones internas, proporcionando muchos sitios activos cerca de la membrana citoplasmática.

Ciertas especies de bacterias invierten parte de su energía respiratoria en una ruta metabólica específica que convierte la energía química en luz visible. Esta ruta está intrínsecamente ligada a la respiración; algún cambio en la respiración celular o alguna disfunción de la estructura de la célula llevan un cambio en la respiración con un consecuente cambio en la cantidad de bioluminiscencia emitida.

En estos ensayo de toxicidad aguda se usa la bacteria *Vibrio fischeri* que ha mostrado una gran sensibilidad y correlación con los resultados obtenidos en peces y en *Daphnia*, siendo desde 1984 una de las pruebas recomendadas por la EPA (Environmental Protection Agency), junto con pruebas en dáfidos, en la evaluación de la toxicidad aguda de muestras de agua. *Vibrio fischeri* es una bacteria gram negativa, anaerobia facultativa, de la familia Vibrionaceae cuya característica más representativa es la bioluminiscencia. Es importante destacar la estabilidad en la emisión de luz así como la gran sensibilidad que presenta a una amplia variedad de sustancias tóxicas. Las especies pertenecientes a esta familia se encuentran en ambientes marinos y de agua dulce, en asociación simbiótica con otros organismos.

Las reacciones de emisión de luz en la mayoría de las bacterias involucran la oxidación de riboflavin fosfato reducido (FMNH) en una larga cadena de un aldehído con emisión de luz verde-azulada,  $\lambda_{\max} = 490-505$  nm. La reacción en conjunto se muestra a continuación:



La reacción de bioluminiscencia bacteriana está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y, por lo tanto, es indicativo

del estado metabólico de la celular. Una disminución en la luminiscencia supone una reducción en la respiración celular, es decir, en la producción de energía. Por tanto, este ensayo no es de mortalidad sino de inhibición metabólica. Los contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la respiración celular alterando el porcentaje de síntesis y lípidos y modificando por tanto el nivel de emisión de luminiscencia, transcurriendo tiempos de contacto de 5, 15 y 30 minutos.

La reducción de la luminiscencia depende de la naturaleza y de la concentración del tóxico. La sensibilidad de la respuesta bacteriana depende de la temperatura y de la salinidad del medio en el que se realiza el ensayo. Las posibles interferencias que se pueden encontrar en la medida de la toxicidad aguda mediante este método se resumen a continuación:

- Las sustancias insolubles, débilmente solubles o volátiles, así como las sustancias que reaccionen con la suspensión de ensayo, o alteren su estado durante el período de ensayo pueden afectar al resultado o empeorar la reproducibilidad de los resultados.
- Pueden producirse pérdidas de luminiscencia provocadas por la adsorción y la dispersión de la luz en caso de aguas fuertemente coloreadas o turbias. Para evitar esto se diluyen y filtran las muestras previamente a su análisis [37].

El parámetro tabulado en la literatura [38] para expresar la toxicidad de distintos contaminantes es la  $EC_{50}$ . Se define como la concentración nominal efectiva de contaminante que reduce la intensidad de la emisión de la luz de los microorganismos un 50% tras 15 minutos en contacto con el contaminante.

Esta variable se calcula a partir de la  $IC_{50}$  mediante la siguiente ecuación:



$$EC_{50}(\%) = \frac{IC_{50}(\%)}{100} \quad \text{Ecuación 1.21}$$

$$EC_{50} \left( \frac{mg}{L} \right) = IC_{50}(\%) \times \frac{1000}{\text{Factor dilución}} \quad \text{Ecuación 1.22}$$

$IC_{50}$ , es el porcentaje de volumen de la muestra en el volumen final para lograr una inhibición del 50% obtenido en el ensayo de ecotoxicidad.

Los valores de bioluminiscencia también se pueden expresar como unidades de toxicidad (UT), también llamadas equitox.

$$UT = \frac{100}{IC_{50}} \quad \text{Ecuación 1.23}$$

La expresión de la ecotoxicidad en forma de UT evita la confusión que se crea por la relación inversa existente entre un valor de  $EC_{50}$  bajo y su significado de elevada toxicidad, ya que las UT expresan de forma directa la toxicidad.

- **Respirometría**

La respirometría se define como la medida de la tasa de respiración de una biomasa viva, y es un indicador de la actividad microbiológica presente en dicha biomasa. Desde el punto de vista de la eliminación de carbono orgánico y del ahorro energético, el tratamiento mediante fangos activados (procedentes de EDAR) mejor y más eficiente es el que establece que la razón de crecimiento de los organismos debe de encontrarse en su valor máximo. La demanda de oxígeno obtenida mediante el ensayo de respirometría se ha convertido en un excelente parámetro de control, puesto que ésta representa una medida directa de la viabilidad y correcta actividad de los microorganismos presentes en los fangos activos aerobios [37].

La actividad de una biomasa aerobia se ve afectada por una serie de variables que se detallan a continuación:

- Los tipos de microorganismos presentes.
- La viabilidad de las células o la concentración real de células vivas capaces de respirar.
- Cantidad de sustancias biodegradables o difícilmente biodegradables.
- La temperatura.
- La disponibilidad de suficiente cantidad de oxígeno molecular.

Los organismos activos presentes en la biomasa de un fango activado requieren el oxígeno molecular para mantener su crecimiento de forma continuada. Estos organismos utilizan el oxígeno para oxidar la materia orgánica presente en el agua residual y proporcionar carbono orgánico para la síntesis de los compuestos necesarios para su reproducción. El respirómetro mide la tasa de utilización del oxígeno en el proceso de crecimiento, que está interrelacionado con la reducción de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO). Ambos procesos ocurren de forma concurrente y representan la tasa de eliminación del material carbónico en el tratamiento de las aguas residuales.

#### **1.4. Antecedentes**

En la Tabla 1.12 se recoge una revisión bibliográfica acerca de la biodegradabilidad y toxicidad del Bisfenol A. Los estudios de biodegradabilidad que utilizaron, para cuantificar este parámetro, los diferentes autores son: pruebas respirométricas, pruebas de simulación, seguimiento mediante HPLC, plantas de tratamiento de aguas residuales o reactores biológicos a escala piloto. Los resultados desvelan un resultado positivo para la biodegradabilidad de este compuesto en la gran mayoría de los casos, presentándose degradaciones de hasta el 99,8% según Shell development Co. (1894). Tan solo Stone and Watkinson (1986) reporta

datos negativos para la biodegradabilidad del Bisfenol A, refiriéndose a la biodegradabilidad inmediata del mismo.

En cuanto a la toxicidad del BPA, Alexander et al. concluye que para concentraciones mayores a 2 mg/l aproximadamente, los microorganismos utilizados en los ensayos presentan inhibición en el crecimiento de hasta el 98%. Por otro lado, el ensayo de toxicidad llevado a cabo mediante respirometría por Stasinakis et al. no muestra señales de inhibición de la biomasa.

Tabla 1.12. Estudios publicados acerca de la biodegradabilidad y toxicidad del Bisfenol A.

REFERENCIA	CARACTERÍSTICAS DEL EFLUENTE	ESTUDIO DE BIODEGRADABILIDAD	ESTUDIO DE TOXICIDAD	BIODEG	TÓXICO	OBSERVACIONES	
[39]	Chen et al.	0,1-5 mg/l BPA	Seguimiento mediante HPLC		SI	Biodegradabilidad basada en la detección del metabolito 4-hydroxy-acetophenone	
[40]	Clara et al.	2025 ng/l BPA	Planta de tratamiento de aguas residuales		SI	Eliminación >95% de BPA	
[41]	Danzl et al.	Agua de mar	Pruebas de simulación		SI	Degradación 83% de BPA	
[42]	Dorn et al		Pruebas de simulación		SI	Reducción >96% de BPA en 3-5 días	
[42]	Dorn et al	3 mg/l BPA	Seguimiento mediante HPLC		SI	BPA por debajo del límite de detección en el cuarto día	
[43]	Dow chemical company		Sistema de lodos activados		SI	Eliminación >92-96% de BPA	
[44]	Dow chemical company		DBO		SI	DBO <sub>20</sub> = 71% (producción de CO <sub>2</sub> )	
[45]	Furun et al.		Tratamiento biológico aguas residuales		SI	Eliminación >99% BPA; >87,5% eliminación COD en 14 días	
[46]	Goodwin et al.		OECD 301F		SI	Degradación 81-93,1% en 28 días.	
[47]	Alexander et al.			Selenastrum Capricornutum (96 horas)		SI	Inhibición del crecimiento a concentraciones >2 mg/l BPA
[47]	Alexander et al.			Skelotonema Costatum (96 horas)		SI	Inhibición del crecimiento (98%) a concentraciones >2,8 mg/l BPA
[48]	Ike et al. (2006)	Agua de río	Método river-die-away		SI		

Tabla 1.12. Estudios publicados acerca de la biodegradabilidad y toxicidad del Bisfenol A

REFERENCIA	CARACTERÍSTICAS DEL EFLUENTE	ESTUDIO DE BIODEGRADABILIDAD	ESTUDIO DE TOXICIDAD	BIODEG	TÓXICO	OBSERVACIONES
[49]	Kang and Kondo	1 mg/l BPA agua rio, 30°C	Seguimiento mediante HPLC			Degradación >90% en 7 días. Bajo condiciones anaerobias no degradable
[50][51]	Matsui et al.		BOD and COD	SI		Eliminación 72% COD y 57% BOD en 24 horas
[52]	Mobil oil corporation		OECD 301B	SI		Degradación 83,6% en 28 días (producción CO <sub>2</sub> )
[53]	Shell development Co.	46,9 mg/l BPA	Tratamiento aguas residuales	SI		Reducción >99,8% de BPA
[54]	Stasinakis et al.	35 mg/l BPA	OECD 301F	SI	NO	Degradación > 60% en 6 días
[55]	Stone and Watkinson		Closed Bottle Test and Modified Sturm test	NO		No presenta biodegradabilidad inmediata
[56]	Turner and Watkinson		30-d SCAS modificada	SI		Degradación 87-95% en 30 días. Biodegradabilidad inherente
[57]	Boonyaron et al.	1000 µg/l BPA	MBR a escala piloto	SI		Eliminación 68% de BPA en 24 horas

En la Tabla 1.13 se recoge una revisión bibliográfica acerca del tratamiento de Bisfenol A mediante los procesos de oxidación avanzada Fenton, foto-Fenton, electro-oxidación y fotocátalisis.

En cuanto al proceso Fenton, no se consigue una completa mineralización del BPA, obteniéndose unas reducciones de DQO en torno al 60-70% y del 50% para el COT. Si que se consigue mediante este proceso de oxidación la eliminación completa del Bisfenol A.

Por otro lado, el foto-Fenton consigue, según Katsumata et al., la eliminación completa del Bisfenol A, sin embargo, Tanaka et al. reporta datos del 97% de eliminación. El proceso de oxidación se ve favorecido al acoplar al proceso la degradación con ultrasonidos. También se recogen resultados de reducción del 63% de la DQO tras 9 minutos de reacción.

Los artículos en los cuales se estudia la degradación del bisfenol A mediante el proceso de electro-oxidación recogen diferentes resultados. Govindarak et al. obtiene una mineralización del 78,3% tras 120 minutos de reacción, por otro lado, Elia Alonso, en su tesis doctoral, consigue en 30 minutos de reacción una mineralización del 45%. Gözmen et al. concluye que los iones ferroso/férrico da mejores resultados de eficiencia que los iones cuproso/cúprico.

Finalmente, en cuanto a la fotocátalisis, Chiang et al. afirma que a menor pH mayor índice de mineralización se consigue. Además, mediante este proceso de oxidación se obtiene entre el 97-99% de eliminación de BPA y entre el 95-100% de mineralización. En cuanto al estado del catalizador ( $\text{TiO}_2$ ), Zacharakis et al. concluye que si este se encuentra en suspensión en vez de soportado, se obtienen mejores resultados en cuanto eficiencia.

Tabla 1.13. Estudios publicados acerca de POAs utilizados en el tratamiento de BPA

Referencia	Título	POA	Resultados obtenidos
[31]	Alonso, Elia Contribución al tratamiento de lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos mediante procesos de oxidación avanzada	Fenton	Reducción del 50% de COT y 60% de DQO tras 30 minutos de reacción
[58]	Rodriguez et al. Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of Bisphenol A in water	Fenton Foto-Fenton	El BPA mineraliza en parte, pero quedan subproductos tóxicos
148[77]	Ciprita, Ruben Estudio de la degradación y mineralización de Bisfenol A (BPA) mediante el proceso de oxidación avanzada Fenton	Fenton	Reducción del 50% de COT y 70% de DQO tras 30 minutos de reacción
[59]	Torres et al. A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural water	Fenton Ultrasonidos	Eficacia de Fenton inhibida en presencia de sales inorgánicas
[60]	Young et al. Oxidative Degradation of Bisphenol A: A comparison between Fenton reagent, UV, UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and ultrasound	Fenton	Eliminación total de BPA
[31]	Alonso, Elia Contribución al tratamiento de lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos mediante procesos de oxidación avanzada	Foto-Fenton	Reducción del 63% de DQO en los primeros 10 minutos de reacción.

Tabla 1.13. Estudios publicados acerca de POAs utilizados en el tratamiento de BPA

Referencia	Título	POA	Resultados obtenidos
[61]	Huang et al. Effect of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid on Fenton and photo-Fenton processes using goethite as an iron source: optimization of parameters for Bisphenol A degradation	Foto-Fenton Fenton	Mayor eficiencia de eliminación de BPA en las condiciones: 0,1mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 0,1mM EDDs
[62]	Katsumata et al. Degradation of Bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction	Foto-Fenton	Degradación completa de BPA (10 mg/l) tras 9 minutos de reacción
[63]	Tanaka et al. Degradation of Bisphenol A by photo-Fenton processes	Foto-Fenton	Degradación del 97% de BPA
[4]	Torres et al. Sequential helio-photo-Fenton and sonication processes for the treatment of Bisfenol A	Foto-Fenton Ultrasonidos	La combinación de foto-Fenton y ultrasonidos da mejor resultado que por separado (sinergia)
[31]	Alonso, Elia Contribución al tratamiento de lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos mediante procesos de oxidación avanzada	Electro-oxidación	Mineralización del 45 % en 30 minutos (J=100A/m <sup>2</sup> )
[64]	Govindaraj et al. Electrochemical oxidation of Bisphenol-A from aqueous solution using graphite electrodes	Electro-oxidación	Reducción 78,3% de DQO (NaCl 0,05M; 12mA/cm <sup>2</sup> , t=120 min, pH <sub>0</sub> =5)
[65]	Gözmen et al. Indirect electrochemical treatment of Bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent	Electro-oxidación Fenton	Los iones ferrosos/férrico son más eficientes que iones cuproso/cúprico en términos de la mineralización. Mineralización del 82%



Tabla 1.13. Estudios publicados acerca de POAs utilizados en el tratamiento de BPA

Referencia	Título	POA	Resultados obtenidos
[66]	Kuramitz et al. Electrochemical removal of Bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode	Electro-oxidación	La mejor eficiencia de eliminación de BPA se consiguió a 0,75V
[67]	Tanaka et al. Electrochemical decomposition of Bisphenol A using Pt/Ti and SnO <sub>2</sub> /Ti anodes	Electro-Oxidación	En el caso del ánodo SnO <sub>2</sub> /Ti, bisfenol A mineraliza rápidamente en comparación con el ánodo de Pt/Ti.
[68]	Chiang et al. Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO <sub>2</sub> and platinumized TiO <sub>2</sub>	Fotocatálisis	Mineralización completa a pH 3 20-30% mineralización a pH 10
[69]	Nomiyama et al. Oxidative degradation of BPA using TiO <sub>2</sub> in water, and transition of estrogenic activity in the degradation pathways	Fotocatálisis	Descomposición del 99% de BPA tras 300 minutos de reacción
[70]	Ohko et al. Degradation of Bisphenol A in water by TiO <sub>2</sub> photocatalyst	Fotocatálisis	Mineralización total del BPA (175mM) tras 20 horas de reacción (UV 10mW/cm <sup>2</sup> )
[71]	Wang et al. Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO <sub>2</sub> and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR)	Fotocatálisis	En condiciones óptimas reducción del 95% de COT y 97% de BPA tras 6 horas
[72]	Zacharakis et al. Solar photocatalytic degradation of Bisphenol A on immobilized ZnO or TiO <sub>2</sub>	Fotocatálisis	Mejores resultados con el catalizador en suspensión (eliminación del BPA en 30 min) que soportado.

### 1.5. Objetivo

El Bisfenol A es un disruptor endocrino, es decir, una de las numerosas sustancias que potencialmente puede interaccionar y modificar los sistemas hormonales del cuerpo humano. En la actualidad, el BPA se utiliza en la fabricación de policarbonato y resinas epoxi y es uno de los compuestos químicos de mayor producción mundial, con un incremento de la demanda anual del 6 al 10%. Esta producción masiva y el uso tan extendido implica la emisión continua de BPA durante la fabricación y utilización de los productos que lo contienen. Por tanto, dada la magnitud de su utilización, la presencia del BPA es un hecho en medios acuáticos, en el aire o en productos de consumo humano. Su exposición es continua a través de la piel, a través del agua de consumo, por la inhalación del polvo ambiental y a través de alimentos, entre otros.

Dada esta problemática existente acerca del Bisfenol A, el objetivo de este Trabajo Fin de Carrera es cuantificar las variaciones de la biodegradabilidad y toxicidad de muestras sintéticas de Bisfenol A tratadas mediante varios procesos de oxidación avanzada. Para ello, se ha utilizado análisis de respirometría tras los procesos de oxidación avanzada ya que estas tecnologías pueden destruir completamente el contaminante o eliminar la toxicidad y mejorar la biodegradabilidad para una posterior combinación con un tratamiento biológico.

Por tanto, se pretende contribuir al conocimiento del uso de los POAs como pretratamiento al proceso biológico convencional. Se busca la degradación de los compuestos orgánicos persistentes y conversión de éstos en compuestos más sencillos asimilables por tratamientos biológicos. Los diferentes procesos de oxidación avanzada utilizados en este trabajo son los siguientes: Fenton, foto-Fenton, electro-oxidación y fotocatalisis.

## **2. DESARROLLO**

## 2.1. Metodología experimental

### 2.1.1. Reactivos

Todos los procesos de oxidación avanzada llevados a cabo tienen como común denominador, el contaminante a tratar. Éste es una disolución sintética de Bisfenol A en una concentración de 100mg/l. La fórmula molecular del reactivo utilizado es  $C_{15}H_{16}O_2$  y tiene una pureza del 97%. Su peso molecular es de 228,29 g/mol y presenta una solubilidad en agua de 300 mg/l. Su punto de fusión es de 155-157°C y se presenta en estado sólido, en forma granulada. El compuesto es suministrado por la casa comercial Sigma-Aldrich.

En función del POA que se lleve a cabo, se necesitarán diferentes reactivos.

- **Fenton y foto-Fenton**

Para llevar a cabo estos experimentos se hacen necesarios un oxidante y un catalizador.

- Oxidante: peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 32,1% w/w y densidad 1128 g/L. (Solvay Interlox, S.A.).
- Catalizador: sulfato ferroso heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) al 98% (Panreac).

El proceso requiere de un ajuste de pH al inicio y al final de cada experimento y para ello se utiliza:

- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 20% para acidificar (Panreac).
- Hidróxido sódico (NaOH) al 20% para neutralizar (Merck).

En los experimentos que haya peróxido residual se añadirá Bisulfito de sodio ( $\text{NaHS}_2\text{O}_3$ ) al 40% w/v (Panreac) para parar la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el hierro (proceso Fenton).

- **Electro-oxidación**

En el proceso de electro-oxidación el único reactivo necesario es el electrolito ( $\text{NaCl}$ , en este caso), que se añade a la disolución sintética de bisfenol A y su función es oxidarse a cloro/hipoclorito y que éste a su vez oxide la materia orgánica.

Para ello se añade a la disolución sintética de bisfenol A, 2000 mg de  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$ , PANREAC).

- **Fotocatálisis**

El dióxido de titanio es el catalizador que fue usado en los diferentes experimentos, el cual, es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta.

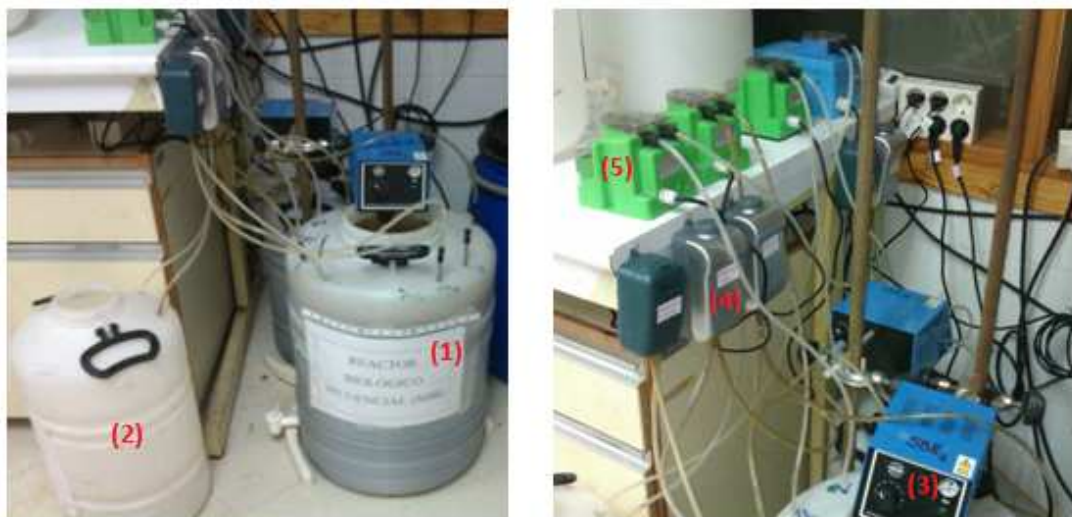
En concreto el  $\text{TiO}_2$  empleado fue del tipo P25, suministrado por Evonik Degussa GmbH. El sólido consiste en una mezcla en masa 70% de anatasa y 30% de rutilo. Se trata de un material no poroso formado por cristales con un tamaño medio de partícula de 30 nm que forman agregados de un diámetro aproximado de 0,1  $\mu\text{m}$ . Posee un área superficial específica (BET) de 55  $\text{m}^2/\text{g}$  y su punto de fusión es de 1850  $^\circ\text{C}$  [73].

El  $\text{TiO}_2$  se empleó durante los experimentos en forma libre o soportada. En el segundo caso, para adsorber el catalizador se emplearon nanopartículas core-shell con comportamiento magnético (el sólido es nombrado como  $\text{SiO}_2@Fe_3O_4$ B). El núcleo de magnetita se sintetiza mediante un método de co-precipitación con cloruro férrico y ferroso. El tamaño esperable es de unos 20 nm y la saturación magnética de 60 emu/g. Las nanopartículas se

cubren con sílice mesoporosa siendo el tamaño final de unos 100 -200 nm [74].

### 2.1.2. Reactores biológicos secuenciales (RBS)

El mantenimiento de la biomasa empleada en los ensayos de biodegradabilidad se llevó a cabo en reactores biológicos secuenciales (RBS) funcionando en discontinuo. Estos están equipados con difusores de aire y agitación mecánica además de un sistema de alimentación y vaciado mediante bombas peristálticas todo ello automatizado.



**Figura 2.1. Reactores biológicos secuenciales. (1) Tanque de reacción, (2) Tanque de alimentación, (3) Agitador, (4) Aireadores, (5) Bombas de llenado y vaciado.**

A continuación, se describe el ciclo de operación del RBS:

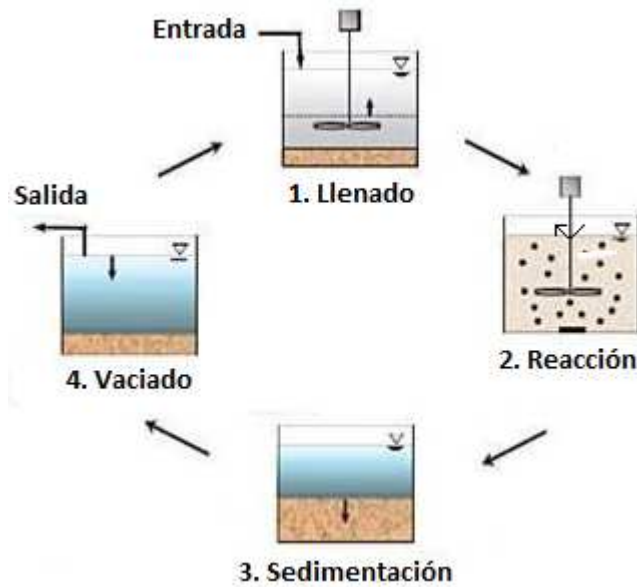


Figura 2.2. Ciclo de un reactor biológico secuencial.

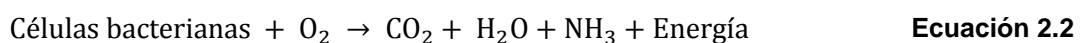
El reactor trabaja a 2 ciclos diarios y las etapas que tienen lugar en cada ciclo son las siguientes:

- Etapa de Llenado: El ciclo se inicia añadiendo nutriente que se pone en contacto con el fango activo que se encuentra en el reactor.
- Etapa de Reacción: En esta etapa el reactor se encuentra perfectamente aireado y agitado, esto permite que el fango activo vaya consumiendo los nutrientes añadidos en la etapa precedente. Se pueden dar dos reacciones:

1. Consumo de los nutrientes existentes en el fango:



2. Respiración endógena, la cual tiene lugar cuando no existen nutrientes y el fango consume su propia biomasa:



- Etapa de Sedimentación: se detiene la agitación y la aireación para que el fango se decante mediante gravedad.
- Etapa de vaciado: Una vez sedimentado el fango, el efluente clarificado se descarga para mantener un volumen constante en el reactor.

Para este trabajo, las etapas anteriormente detalladas se distribuyeron en el tiempo como se muestra en la Figura 2.3.

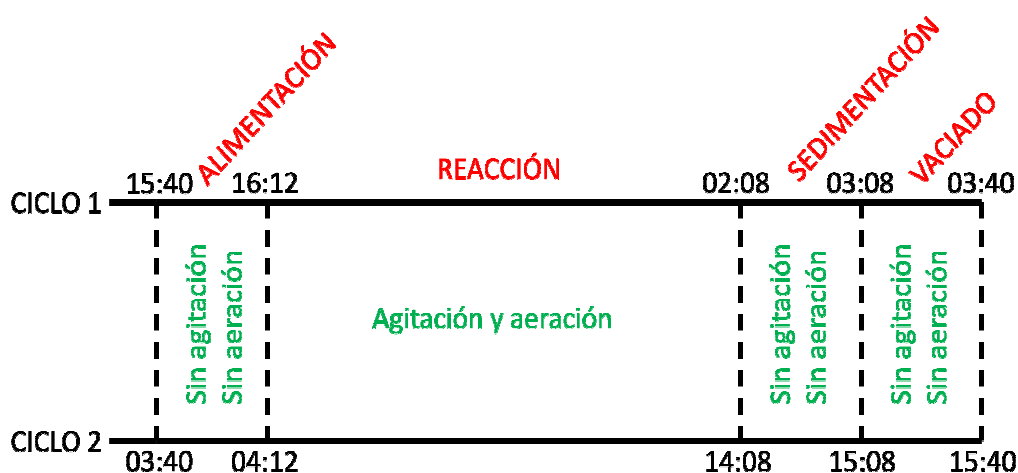


Figura 2.3. Ciclo de un reactor biológico secuencial

En cuanto a la alimentación de la biomasa, ésta se alimenta dos veces al día aportándola 2000 mg/l de DQO por ciclo. La alimentación tiene una relación en peso de DQO/N/P de 100/5/1.

El contenido de carbono se aporta en forma de 50% de Glucosa y 50% de Acetato sódico. La cantidad de carbono a añadir se calcula en función de la carga másica (CM), a partir de la cual se puede conocer la DQO que tiene que tener el medio nutriente.

$$CM \left( \frac{\text{mg}}{\text{mg SV dia}} \right) = \frac{DQO \text{ (mg/l)} \cdot Q \text{ (l/día)}}{V_R \text{ (l)} \cdot SV \text{ (mg/l)}} \quad \text{Ecuación 2.3}$$



El valor de CM varía entre 0,2 y 0,6, inicialmente se fija un valor de CM bajo (0,2) para evitar una formación excesiva de fangos. Los parámetros característicos del RBS se recogen en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1. Parámetros característicos del RBS [31].**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Q (l/día)	3,0
V <sub>R</sub> (l)	40
Sólidos volátiles (SV) (mg/l)	2000-3000
CM (mg/mgSV día)	0,2-0,6

El aporte de carbono se añade como acetato de sodio y glucosa determinándose la cantidad necesaria de cada compuesto a partir del contenido de oxígeno presente en dichos compuestos.

$$\frac{\text{mg O}_2 \text{ de Acetato}}{\text{mg de Acetato}} = 0,39 \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$\frac{\text{mg O}_2 \text{ de Glucosa}}{\text{mg de Glucosa}} = 0,56 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Teniendo en cuenta la relación óptima de nutrientes anteriormente comentada (DQO/N/P → 100/5/1) y conocida la cantidad de DQO necesaria que hay que añadir, se calculan las cantidades necesarias de nitrógeno y fósforo. El primero de ellos será añadido en forma de NH<sub>4</sub>Cl y el segundo en forma de K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

$$\frac{\text{mg O}_2 \text{ de NH}_4\text{Cl}}{\text{mg de NH}_4\text{Cl}} = 0,26 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

$$\frac{\text{mg O}_2 \text{ de K}_2\text{HPO}_4}{\text{mg de K}_2\text{HPO}_4} = 0,26 \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Finalmente, para completar la alimentación del fango se determina el aporte de micronutrientes necesario en función de la DQO añadida.

**Tabla 2.2. Aporte de micronutrientes a la alimentación de la biomasa**

Compuesto	Concentración (mg/ gDQO)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,43
$\text{CaCl}_2$	1,38
KCl	0,95
$\text{MgSO}_4$	5,10

### 2.1.3. Equipos

#### 2.1.3.1. Fenton

El sistema experimental empleado en este caso consiste en un vaso de precipitados de 1 litro colocado sobre una placa agitadora para asegurar la homogeneidad durante la reacción como se muestra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4. Sistema experimental del proceso Fenton**

Para este proceso de oxidación avanzada, se requiere también de una bureta y varios erlenmeyer necesarios para llevar a cabo la medida de peróxido de hidrógeno residual (Figura 2.5).



Figura 2.5. Sistema de valoración (Bureta + erlenmeyer)

### 2.1.3.2. Foto-Fenton / Fotocatálisis

El sistema experimental empleado para llevar a cabo los experimentos fotoquímicos (foto-Fenton y fotocatalisis) está formado básicamente por un reactor equipado con una lámpara de amplio espectro, un agitador magnético y un equipo de refrigeración.



Figura 2.6. Equipo experimental procesos fotoquímicos. (1) Fuente de alimentación, (2) Reactor, (3) Agitador magnético, (4) Equipo de refrigeración [31]

El reactor consiste en un recipiente cilíndrico de vidrio en el cual se introduce el efluente a tratar. Tiene una capacidad máxima de 1L. El cuerpo del reactor está constituido por tres partes. Una parte exterior, constituida por la camisa de refrigeración, una parte intermedia, donde se introduce el efluente a tratar, y otra interior, que contiene la lámpara, inmersa en un tubo de cuarzo. En la parte inferior hay una válvula destinada a la toma de muestras y en la parte superior dos bocas para la entrada de alimentación y la sonda de temperatura. El reactor se colocó sobre un agitador magnético para asegurar una mezcla homogénea en el medio de reacción. Se empleó un agitador de la marca Selecta modelo Agimatic-S, que mantuvo en 500 rpm la agitación durante los experimentos.

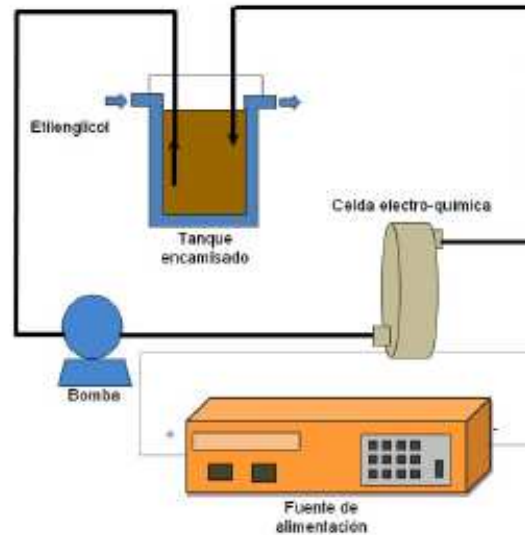
Se empleó una lámpara de vapor de mercurio de media presión de la marca Heraeus modelo TQ150. La potencia eléctrica de la lámpara era de 150 W. Emite todo el espectro de radiación UV y parte del visible (200nm a 600nm) con una potencia lumínica de 47 W. La lámpara se conecta a una fuente de suministro de electricidad para su funcionamiento de la marca Heraeus. Este elemento tiene una conexión eléctrica de 230V/50Hz.

Con el fin de mantener constante la temperatura del medio de reacción y evitar su calentamiento debido al funcionamiento de la lámpara, se hace necesario un equipo de refrigeración externo. El utilizado para estos experimentos es de la marca Polyscience con controlador digital. El equipo hace circular continuamente una mezcla de agua/etilenglicol al 30% a través de la camisa de refrigeración del reactor a una temperatura tal que se asegure la temperatura deseada en el medio de reacción.

### **2.1.3.3. Electro-Oxidación**

El sistema de electro-oxidación empleado cuenta con una celda electroquímica con electrodos rectangulares de diamante dopado con boro soportado sobre silicio (DDB/Si). Como se observa en la Figura 2.7 el sistema está formado principalmente por una celda electroquímica provista

de un ánodo de DDB y un cátodo de acero inoxidable, un tanque de alimentación, una fuente de potencia, una bomba de recirculación y un baño de refrigeración.



**Figura 2.7. Equipo experimental del proceso de electro-oxidación**

La celda está formada por dos electrodos monopolares rectangulares de 70 cm<sup>2</sup> y 5mm de distancia entre electrodos y es suministrada por Adamant Technologies. El tanque de alimentación, es un tanque de vidrio encamisado de 2L de capacidad, que permite trabajar a temperatura constante empleando un baño refrigerante de la marca Polyscience. La fuente de potencia utilizada es de la marca Agilent y modelo 6654 A capaz de trabajar en los intervalos de 0-9 A y 0-60 V. La bomba de recirculación empleada de la marca Tuthill permite suministrar caudales hasta 700 L/h.

El reactor no presenta equipo de agitación ya que, se considera que con la propia recirculación el interior del tanque presenta un flujo turbulento.

## 2.1.4. Procedimiento experimental

### 2.1.4.1. Fenton y foto-Fenton

En primer lugar se toma un volumen de 800 ml de efluente a tratar y se conecta la agitación a 500 rpm. Se toma una muestra inicial del efluente de partida.

Posteriormente, en ambos procesos se ajusta el pH añadiendo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20%) hasta alcanzar un valor de 3,0. Se selecciona este valor ya que la bibliografía muestra que las reacciones de oxidación tipo Fenton son más eficaces en medio ácido [76]. Una vez se tiene la disolución a pH ácido, en el caso del foto-Fenton se introduce en el reactor y se enciende el sistema de refrigeración para alcanzar la temperatura de trabajo ( $20^\circ\text{C}$ ). La acidificación en el proceso Fenton se ha hecho directamente en el reactor.

A continuación, se añade el catalizador (en forma de  $\text{Fe}^{2+}$ ), al haber ajustado previamente el pH se evita la posible precipitación del hierro como hidróxido. Estudios anteriores indican que la cantidad óptima a añadir de catalizador es de 75 mg/l de  $\text{Fe}^{2+}$  (373.675 mg/l  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) [77]. En el caso del tratamiento fotoquímico, se recubre el reactor con papel de aluminio para evitar pérdidas de radiación y se conecta la lámpara. Se espera 2 minutos a que se caliente para alcanzar el flujo de radiación máximo y estable.

Por último, se introduce el oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y en este momento se comienza a contar el tiempo de reacción en cada proceso. De nuevo, estudios anteriores apuntan que la cantidad óptima de oxidante es de 750 mg/l (1,74 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 32,1%) [77]. A diferentes intervalos de tiempo se toman muestras y mediante valoración yodométrica se mide la cantidad de peróxido residual. En el caso que quedase peróxido se añade un volumen conocido de bisulfito de sódico, con el fin de parar la reacción Fenton/foto-Fenton. La cantidad óptima es la siguiente [31]:

$$R_{\text{óptima}} (\text{masa}) = \frac{H_2O_2(\text{mg})}{\text{Bisulfito} (\text{mg})} = 0.28 \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Una vez finalizada la reacción, se ajusta el pH del efluente del reactor hasta un valor comprendido entre 7,0 y 8,0 utilizando hidróxido sódico (NaOH 20%), con el fin de provocar la precipitación del catalizador de hierro añadido en el proceso de oxidación. Se deja decantar y se toma una muestra del líquido sobrenadante.

Finalmente las muestras se almacenan en nevera a una temperatura de 4°C y en la oscuridad para realizar los posteriores análisis. Es importante que las muestras obtenidas sean filtradas (0,45 µm) antes de proceder a su análisis para retirar los posibles sólidos en suspensión.

Al finalizar el experimento, en el caso del foto-Fenton se apaga la lámpara y se desconectan los aparatos de medida y sistema de control de temperatura. A continuación se vacía el reactor y se procede al lavado y limpieza de todos sus elementos.

En la Figura 2.8 se muestra de forma esquemática, el procedimiento a seguir para los procesos de oxidación avanzada, Fenton y foto-Fenton:

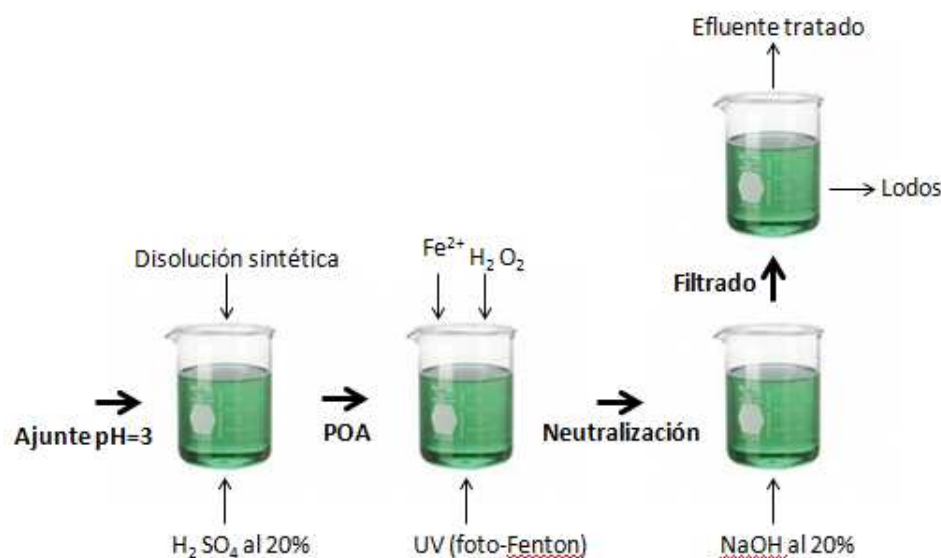


Figura 2.8. Procedimiento experimental procesos Fenton y foto-Fenton.

#### 2.1.4.2. Electro-oxidación

Para comenzar el proceso de electro-oxidación se introduce un volumen de 1 litro de muestra sintética en el tanque de alimentación, conectándose en ese momento el sistema de refrigeración de forma que se alcance la temperatura de trabajo deseada (20°C). A continuación se conecta la bomba de recirculación, ajustando el caudal de trabajo deseado (posición 30 del regulador).

Una vez que el fluido está circulando a través de todo el sistema experimental, y se haya alcanzado la temperatura de trabajo, se conecta la fuente de alimentación que suministra la corriente a la celda electroquímica, fijándose el valor de intensidad que permita operar a la densidad de corriente elegida, ya que en todos los casos se trabaja en condiciones galvanostáticas (intensidad constante). La intensidad de corriente fijada será de 0,7A que produce un flujo de corriente de 100 A/m<sup>2</sup>. En el momento en el que se empieza a suministrar corriente al sistema se empieza a contabilizar



el tiempo. Justo en el momento antes de aplicar corriente, se toma una muestra inicial.

Una vez terminado el experimento a determinado tiempo, se extraen 800 ml de disolución y se depositan en un vaso de precipitados que cuenta con agitación magnética. Con rapidez, se cuantifica el cloro libre disuelto en la muestra mediante un medidor portátil de cloro libre, y se neutraliza éste con tiosulfato. La relación entre el tiosulfato necesario para la neutralización y el cloro libre presente en la muestra, es la siguiente:

$$\text{Tiosulfato } (\mu\text{l}) = 0,316 \cdot V_{\text{muestra}} \cdot [\text{Cl}_2](\text{mg/l}) \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Una vez terminado el proceso experimental y cuando el baño de refrigeración, la fuente de potencia y la bomba se encuentran inactivas, se procederá a la limpieza del equipo haciendo pasar agua desionizada en varios ciclos (cerrados y abiertos) por toda la instalación.

#### **2.1.4.3. Fotocatálisis**

La secuencia de operación del experimento de fotocatálisis se muestra a continuación [74]:

- Se prepara la disolución de BPA.
- Se añade la concentración de catalizador a emplear manteniendo una agitación constante durante 24 horas para evitar que el catalizador se deposite (transcurrido este tiempo, la adsorción ha llegado al equilibrio).
- Una vez transcurrido este tiempo se toma una muestra, se enciende el equipo de refrigeración y la fuente de luz y se introduce la mezcla de reacción en el reactor. Se empieza a contar el tiempo del experimento.
- Se extraen muestras con una jeringa y un tubo de plástico a los tiempos en los que se quiera determinar la biodegradabilidad del efluente.

- La muestra tomada se pasa por un filtro.
- Se analizan los distintos parámetros de los que se desea conocer su evolución.

### 2.1.3. Métodos analíticos

#### 2.1.3.1. Medida del pH

Se realizan mediciones mediante un pH-metro portátil pH 25+ (Crison) como el que se muestra en la Figura 2.9:



Figura 2.9. pH-metro portátil pH 25+ (Crison)

Antes de comenzar con la medida del pH, se realiza un calibrado mediante tres disoluciones CRISON a pH 4,01, 7 y 9,21.

El electrodo antes de ser introducido en la muestra debe ser lavado con agua destilada y secado con papel limpio. Se introduce el electrodo en la muestra, agitada, para proceder a la medida del pH.

Una vez terminada las medidas, el electrodo debe ser lavado de nuevo con agua desionizada.

### 2.1.3.2. Medida del oxígeno disuelto

El medidor de oxígeno disuelto portátil HACH sension-5 (Hach), es utilizado para medir el oxígeno disuelto en los reactores biológicos secuenciales (RBS) asegurando que su valor no esté por debajo de 2 mg/L.



Figura 2.10. Medidor portátil de oxígeno disuelto

Para la medida, se introduce la sonda en el reactor biológico durante unos minutos hasta que el valor del oxígeno disuelto sea fijo.

### 2.1.3.3. Determinación de sólidos totales en suspensión, SS

Los sólidos totales en suspensión se determinan mediante el método de filtración por filtro de vidrio según la norma 2540 D [75].

El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Se pesa el filtro de fibra.
- Se coloca el filtro en el sistema y se procede al filtrado de la muestra mediante una bomba a vacío.



**Figura 2.11. Sistema de filtrado**

- Una vez filtrada, se introduce el filtro con los sólidos retenidos en la estufa durante una hora a 105°C.
- Transcurrida esta hora, se saca la muestra y se pesa de nuevo.
- Se coloca ahora el filtro en una mufla en la que se deja durante 30 min a una temperatura de 550°C.
- Se pesa de nuevo el filtro y se puede desechar el mismo.

Una vez conocidos estos pesos, se realiza el cálculo de los siguientes parámetros:

- Sólidos en suspensión totales del licor mezcla (SSTLM).

$$SSTLM (mg/l) = 1000 \cdot (B - A) \cdot \left( \frac{1000}{ml \text{ de agua}} \right) \quad \text{Ecuación 2.10}$$

- Sólidos en suspensión volátiles del licor mezcla (SSVLM)

$$SSVLM (mg/l) = 1000 \cdot (B - C) \cdot \left( \frac{1000}{ml \text{ de agua}} \right) \quad \text{Ecuación 2.11}$$

- Sólidos en suspensión no volátiles del licor mezcla (SSNVLM)

$$SSNVLM (mg/l) = 1000 \cdot (C - A) \cdot \left( \frac{1000}{ml \text{ de agua}} \right) \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Donde,

A es el peso del filtro original

B es el peso del filtro secado a 105°C

C es el peso del filtro secado a 550°C

La cantidad de agua (ml de agua) utilizada en todos los casos era de 15 ml.

#### 2.1.3.4. Determinación del peróxido de hidrógeno

La determinación de peróxido de hidrógeno residual que queda en la muestra sintética tratada con Fenton y foto-Fenton se realiza mediante una valoración iodométrica de forma inmediata tras tomar las muestras.

La iodometría es un método volumétrico indirecto, donde un exceso de iones yoduro se añaden a una solución que contiene un agente oxidante que reacciona produciendo una cantidad equivalente de yodo, que se valora con una solución de tiosulfato sódico [78].



El método iodométrico se lleva a cabo en medio ácido y usando molibdeno como catalizador. El yodo formado se valora con tiosulfato de sodio.

Los reactivos empleados en este método son los siguientes:

- Disolución del KI al 1% w/v: 1g de KI (Panreac) en 100 mL de agua ultrapura.
- Disolución ácida: 200 mL ácido de sulfúrico, 800 mL de agua destilada y 0,18 g de amonio molibdato (Panreac).
- Indicador de almidón (Panreac).
- Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,1 N (Panreac).

El procedimiento a seguir se detalla a continuación:

- Se toma un volumen conocido de la muestra a medir (5 mL).
- Se añade la muestra en un erlenmeyer que contenga 50 mL de agua ultrapura, 10 mL de la disolución ácida y 10 mL de KI.
- Se añaden unas gotas de indicador (almidón). La disolución toma un color azul oscuro.
- Se valora con la disolución de tiosulfato de sodio hasta que desaparezca el color.

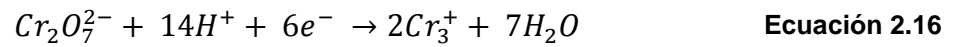
Una vez realizado esto, con el volumen de tiosulfato consumido, se calcula el peróxido residual mediante la siguiente ecuación:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2}(\text{mg/l}) = \left( \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{muestra}}} \right) \cdot \frac{PM_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} \quad \text{Ecuación 2.15}$$

### 2.1.3.5. Determinación de la demanda química de oxígeno, DQO

Se define la Demanda Química de Oxígeno (DQO) como la cantidad de  $\text{O}_2$  químicamente equivalente al  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  consumido en este proceso. Esta equivalencia queda establecida a partir de las reacciones de reducción-oxidación correspondientes (en medio ácido):

Semireacción para el dicromato:



Semireacción para el oxígeno:



El procedimiento para el cálculo de la degradación de la materia orgánica se detalla a continuación:

- Se añade en un vial cilíndrico de vidrio 3,5 ml de sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_3$ ), 1,5 ml de dicromato potásico y 2,5 ml de la muestra a analizar (Es necesario también realizar un blanco, en el que se sustituye la muestra por agua ultrapura).
- Se cierran los viales correctamente mediante su tapa roscada y se agitan.
- Se colocan los viales en un termoreactor (Termoreactor TR 300, Merk), previamente calentado, a una temperatura de 248°C durante 2 horas.



Figura 2.12. Termoreactor TR 300 ,Merk

- Se sacan las muestras del digestor y se dejan enfriar las hasta temperatura ambiente.

- Se valora mediante reactivo FAS (Sulfato de Hierro (II) y amonio), utilizando ferroina como indicador.

La disolución de FAS consiste en 1,9607 g de FAS y 5ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 250 ml de disolución.

### 2.1.3.6. Determinación del carbono orgánico total, COT

Se realiza el análisis de carbono orgánico total (COT) para saber qué grado de mineralización de la muestra se ha alcanzado.

El carbono orgánico total mide la cantidad de carbono presente en la muestra debido a compuestos orgánicos. Esto se hace mediante oxidación química a alta temperatura y el posterior análisis del CO<sub>2</sub> generado por infrarrojo no dispersivo (IRND).

La medida del carbono orgánico total se realiza en este caso mediante la diferencia entre el análisis del contenido en carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI), como se refleja en la Ecuación 2.18:

$$COT (mg/l) = CT(mg/l) - CI(mg/l) \quad \text{Ecuación 2.18}$$

En dicho procedimiento el gas portador (aire puro) fluye a través de una columna de oxidación rellena con un catalizador con un flujo de 150 mL/min y a una temperatura de 650 °C. Cuando se introduce la muestra en la columna catalítica a través del muestreador, el CT de la muestra es oxidado para formar CO<sub>2</sub>. El gas portador que transporta los productos de combustión desde el catalizador es enfriado y deshumificado en el deshumificador antes de llegar al IRND, donde es analizado el CO<sub>2</sub> generado. Previo al detector de infrarrojo no dispersivo, el gas pasa a través de una columna para la eliminación de compuestos halogenados que puedan dañar al detector. La señal que llega al detector de IRND forma un



pico del cual se obtiene su área. Para conocer la concentración de CT en la muestra se utiliza una recta de calibrado que se ha realizado anteriormente en la cual se relaciona la concentración de CT con el área del pico. El carbono total representa la medida del COT y del CI.

La medida del carbono inorgánico se realiza siguiendo el siguiente procedimiento:

- La muestra, inyectada automáticamente, se introduce en un primer horno de 800°C. En éste se produce la eliminación del carbono inorgánico total (CIT).
- La muestra abandona el primer horno y pasa a un segundo horno a 1000°C, A esta temperatura se tiene el carbono orgánico total que se quiere determinar.
- El COT, previamente enfriado hasta una temperatura de 300°C, reacciona con ácido fosfórico para dar lugar a CO<sub>2</sub>. La corriente resultante reacciona posteriormente con ácido sulfúrico para eliminar impurezas en forma de azufre y halógenos.

El análisis del COT se lleva a cabo empleando el equipo Shimadzu TOC-V CPH, que se muestra en la Figura 2.13 y recogíendose sus características en la Tabla 2.3.



**Figura 2.13. Equipo empleado en la medida del COT**

Tabla 2.3. Características del equipo de medida de COT

<b>Método de medida</b>	Oxidación catalítica mediante combustión a 680°C. Medida a través de un detector de infrarrojo no dispersivo
<b>Tipo de muestras a las que es aplicable</b>	Muestras acuosas
<b>Rango de medida</b>	TC: 0 a 25000 IC: 0 a 30000
<b>Límite de detección</b>	4 µg/L
<b>Exactitud de medida</b>	CV: máximo 1,5%
<b>Tiempo de medida</b>	TC: aproximadamente 3 minutos IC: aproximadamente 3 minutos
<b>Volumen de muestra de inyección</b>	10 a 2000 µL
<b>Consumo de gas</b>	Aproximadamente 1440 L/mes (operando 8 horas/día y 5 días/semana)

#### 2.1.3.7. Determinación de la biodegradabilidad mediante respirometría.

La biodegradabilidad se cuantificó mediante ensayos respirométricos utilizando para ello el Respirómetro BM-T. Se trata de un sistema batch provisto de recirculación, en donde existen tres modos de ensayo (Estático OUR, Cíclico OUR y Dinámico R). En la Figura 2.14 se muestra el equipo utilizado.



**Figura 2.14. Respirómetro BM-T**

La bomba de recirculación está provista de tres velocidades y una posición de paro. En el modo estático y cíclico OUR, la recirculación no ejerce influencia en la medida final (batch). En el modo dinámico R la recirculación funciona ininterrumpidamente y por ello el sistema de medida debe calibrarse (batch modificado).

En el recinto superior del vaso reactor se sitúa el difusor de aire proporcionando el nivel de oxígeno adecuado que se transfiere al recinto de medida.

Por medio de una placa divisora, el recinto de medida está protegido de la influencia de posibles burbujas que pudieran influir en el sensor, así como de la influencia de la aspiración de aire desde la atmósfera por el efecto centrífugo del sistema de agitación. En este recinto, el sensor de oxígeno realiza las medidas actuales de oxígeno disuelto resultante de la respiración de los microorganismos a lo largo de los ciclos de medida de cada uno de los modos de ensayo.

El vaso reactor además está dotado de una camisa de refrigeración por la que circula agua proveniente de una unidad termostática. Esta unidad termostática se trata de un baño de refrigeración capaz de programar una termostatación del agua entre 0 y 60°C. El sistema está adaptado para que

el agua se bombee de forma continuada a la camisa de refrigeración del vaso reactor.

El sistema de aireación está dotado de un regulador en % que permite programar un nivel de oxígeno. El oxímetro manda las señales de las medidas de oxígeno en curso al ordenador en donde, por medio de un programa específico se procesan para llevar a cabo la generación automática de respirogramas y el cálculo de las tasas de respiración. Consumo de oxígeno y fracción biodegradable de la DQO. Así mismo, por medio del programa se auto-generan archivos exportables con sus correspondientes respirogramas.

Como se ha comentado anteriormente, el equipo de análisis puede trabajar en tres modos diferentes, a continuación se muestran las aplicaciones de cada uno de ellos.

#### Modo OUR estático

- Tasa de respiración endógena
- Pulso a la actividad del proceso de respiración
- Estimación de la carga másica
- NUR (método indirecto)
- Determinación de algún parámetro cinético ( $k_d, \dots$ ).

#### Modo OUR dinámico

- Reproducción de un proceso equivalente
- Estudio de la evolución del proceso a lo largo del tiempo
- Análisis de las necesidades de oxígeno a lo largo del tiempo
- Nitrificación:  $R_n$ , AUR,  $\mu_a$ ,  $q_N$ ,  $TRC_{mínima}, \dots$
- Determinación de parámetros cinéticos

### Modo R: Dinámico

- Determinación de las fracción biodegradables de la DQO
- Biodegradabilidad
- Seguimiento de la actividad biológica ante cualquier cambio en el proceso
- Revisión de parámetros operativos
- Toxicidad referida la actividad específica del fango activo
- Capacidad de nitrificación
- Determinación de la materia carbonosa necesaria para la desnitrificación
- Modelización - Determinación de parámetros cinéticos.

Los ensayos llevados a cabo en este trabajo serán en modo R: Dinámico y el procedimiento a seguir será el siguiente:

- Se extraen 2 litros de fango activo de los reactores biológicos y se deja en condiciones endógenas durante 24 horas para que quede libre de carga.
- Pasadas las 24 horas, se introduce el litro de inóculo en el respirómetro y se activa la agitación, la aireación, la refrigeración (22°C) y se fija la posición 2 de velocidad en la bomba de recirculación. En esta etapa se fija y almacena en memoria el oxígeno de referencia o línea base (OD constante dentro del reactor).
- Una vez fijada la línea base, al tratarse de un tipo de respirometría aireada, necesita trabajar con un factor de calibración del sistema de medida, ligado al coeficiente específico de transferencia de oxígeno (Y). Para la determinación de este factor se utiliza un compuesto estándar del que se conoce la demanda de oxígeno que necesita para su total oxidación (acetato de sodio). Se introduce en el software los siguientes datos:
  - Nombre del ensayo
  - Intervalo de datos: 2 segundos
  - Volumen de fango: 1 litro
  - Volumen de muestra: 50 ml (AcNa)

- Sólidos
  - Factor Y: 0
- Se procede a añadir la muestra a analizar cuando el software da la orden. De este modo el fluido que en un principio era solo fango ahora pasa a estar constituido por fango mas muestra (AcNa).

Tan pronto como empieza a reaccionar la muestra añadida con el fango activo, el oxígeno inicial empezará a descender como señal de que se está llevando a cabo una oxidación biológica (salvo que no exista materia biodegradable) y automáticamente empezará a generarse un respirograma con los valores de la tasa de respiración por oxidación de substrato ( $R_s$ : respiración exógena). Así mismo, automáticamente se calcula el oxígeno consumido (OC) a lo largo del tiempo y la fracción biodegradable de la DQO.

Una vez finalizada la respirometría llevada a cabo con el acetato de sodio como compuesto estándar, se procede al vaciado y limpieza del reactor. Tras esto se repite la operación con 100 ml de disolución sintética de bisfenol A, utilizando como factor Y el obtenido en el ensayo con el acetato de sodio. Con la misma biomasa que hay en el reactor se lleva a cabo de nuevo una respirometría con el compuesto estándar para comprobar la inhibición que presenta el fango activo. Hay que tener en cuenta que ahora el volumen de fango son 1100 ml (1000ml de fango + 100 ml de Bisfenol A). Finalmente, se procede al vaciado y limpieza del equipo.

## **3. RESULTADOS**

En este capítulo, se exponen los resultados obtenidos de los cuatro procesos experimentales llevados a cabo (Fenton, foto-Fenton, Electro-Oxidación y fotocatalisis). El apartado se subdivide en cinco apartados. El primero de ellos recoge la evolución de la biomasa utilizada en todos los experimentos a lo largo de la duración de los mismos. El segundo de los apartados trata acerca de la eliminación de Bisfenol A conseguida mediante los diferentes procesos de oxidación avanzada. El tercer apartado recoge los resultados de seguimiento de carbono orgánico total y demanda química de oxígeno, ambos adimensionales. En el cuarto apartado se muestra la evolución de la biodegradabilidad de la disolución sintética por cada uno de los POAs. Finalmente, el último de los apartados hace referencia a la toxicidad que la biomasa presenta al ser puesta en contacto con el contaminante sintético.

### **3.1. Seguimiento de los parámetros del reactor biológico secuencial**

Para llevar a cabo el seguimiento de los reactores biológicos secuenciales, se evaluaron una serie de parámetros como son: sólidos volátiles suspendidos (SSV), oxígeno disuelto (OD) y oxígeno consumido (OC) y velocidad máxima de consumo en las pruebas respirométricas.

En la Figura 3.1 y la Figura 3.2, se muestra la evolución de los sólidos volátiles suspendidos con el tiempo para ambos reactores ( $RBS_1$  y  $RBS_2$ ).



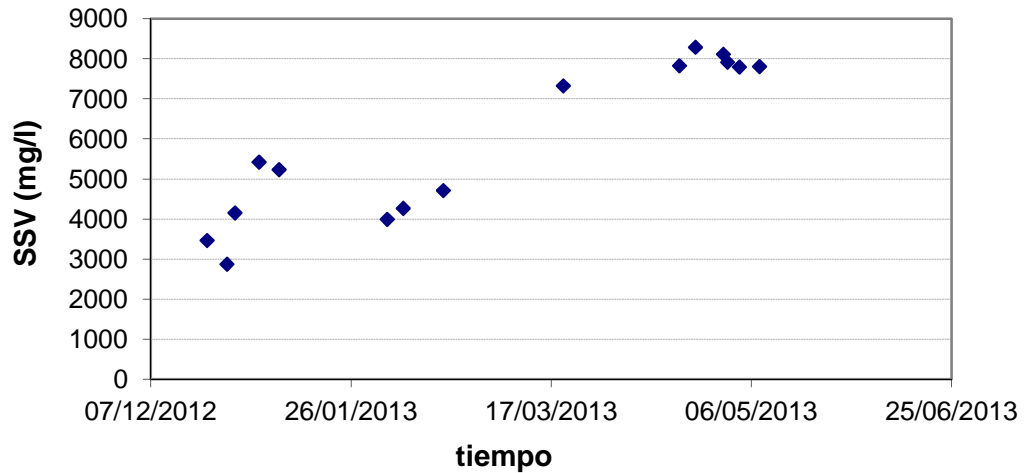


Figura 3.1. Evolución de los SSV con el tiempo en el RBS<sub>1</sub>.

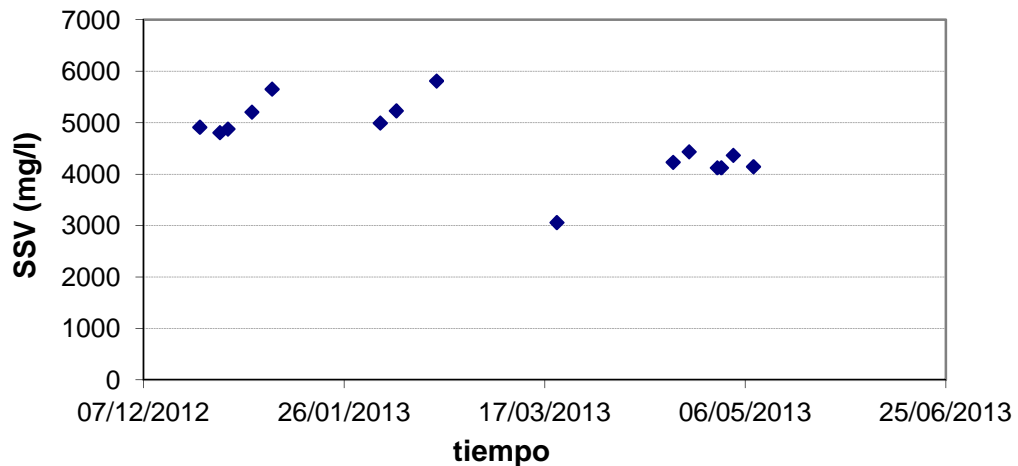


Figura 3.2. Evolución de los SSV con el tiempo en el RBS<sub>2</sub>.

En ambas figuras se observa como finalmente, los sólidos volátiles suspendidos se estabilizan en un valor. En el caso del primer reactor este valor oscila en torno a los 8 g/l, mientras que en el segundo reactor el valor estable se corresponde con los 4 g/l. Ambos presentan unas concentraciones adecuadas para que la biomasa funcione correctamente.

Por otro lado, el oxígeno disuelto dentro de los reactores tiene que ser mayor a 2 g/l para que se considere que el fango es apto para trabajar con él.

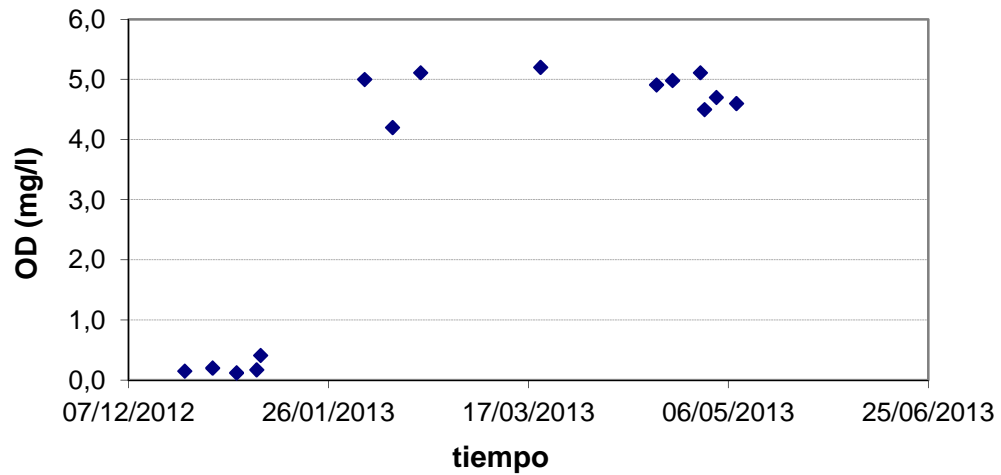


Figura 3.3. Evolución del OD con el tiempo en el RBS<sub>1</sub>.

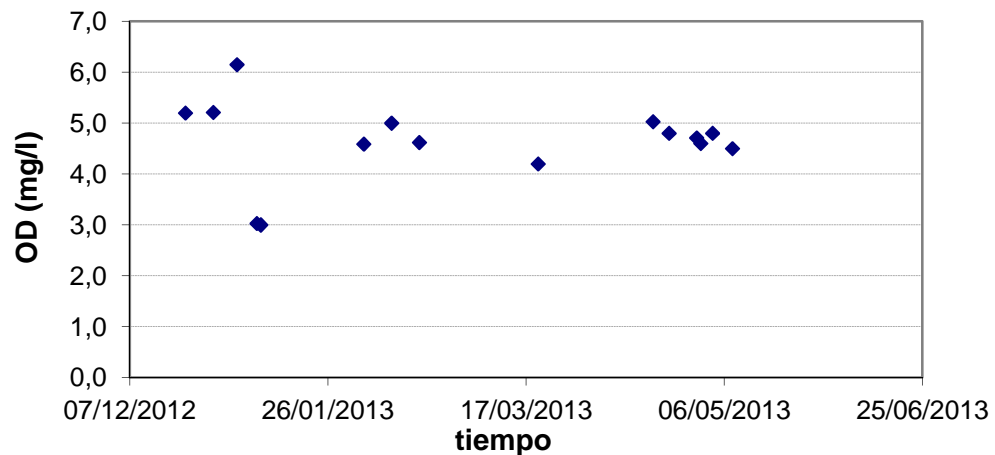


Figura 3.4. Evolución del OD con el tiempo en el RBS<sub>2</sub>.

Al comienzo del mantenimiento de la biomasa, el RBS<sub>1</sub> presenta valores de oxígeno disuelto menores a 2 g/l, pero, finalmente, se consigue elevar el valor de este parámetro por encima del límite inferior y se mantiene en torno a 4,5-5 mg/l de O<sub>2</sub>. En el caso del RBS<sub>2</sub>, el valor del OD es siempre superior a 2 g/l y estabiliza en torno a los 4,5 g/l.

Para llevar a cabo un seguimiento más exhaustivo de la biomasa, se realizaron de forma periódica una serie de respirometrías con la biomasa de ambos reactores. De estas pruebas se obtenían valores de oxígeno consumido, velocidad máxima de consumo y valores del parámetro Y. Este

parámetro representa el crecimiento de la biomasa, es decir la fracción de la fuente de carbono que la biomasa utiliza para su crecimiento. En la Figura 3.5 se detalla este concepto.

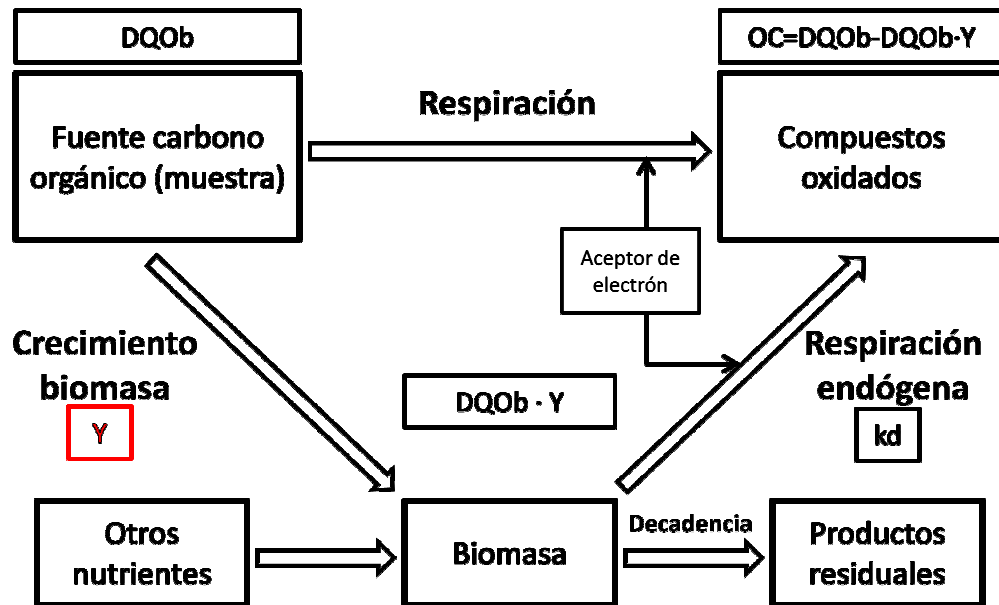


Figura 3.5. DQO biodegradable por el fango activo ( $DQO_b$ )

Para comenzar los experimentos de biodegradabilidad, las respirometrías deben ser constantes, es decir, que presenten semejante forma y valores de  $Y$ ,  $OD$  y velocidad máxima estables. A continuación se muestra como los ensayos llevados a cabo con la biomasa de ambos reactores presentan estas cualidades.

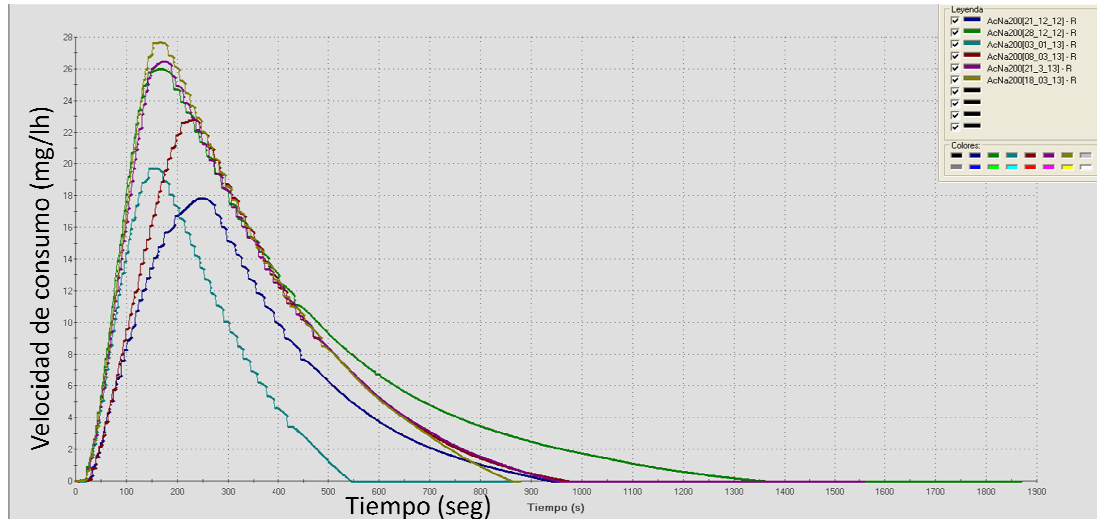


Figura 3.6. Velocidad de consumo vs tiempo en las pruebas respirométricas (RBS<sub>1</sub>).

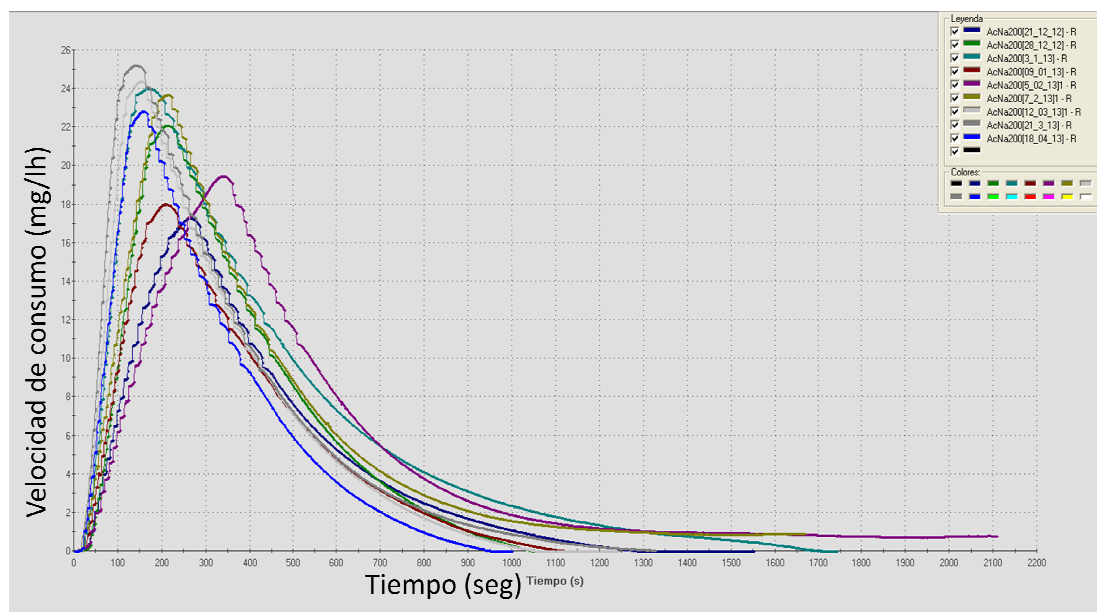


Figura 3.7. Velocidad de consumo vs tiempo en las pruebas respirométricas (RBS<sub>2</sub>).

De estas gráficas que proporciona el software, se obtienen los parámetros antes mencionados (Y, OC y velocidad máxima de consumo).

El oxígeno consumido (OC) representa el área bajo la curva. El OC medio de todas las pruebas y su desviación se muestra la Figura 3.8 y la Figura 3.9:

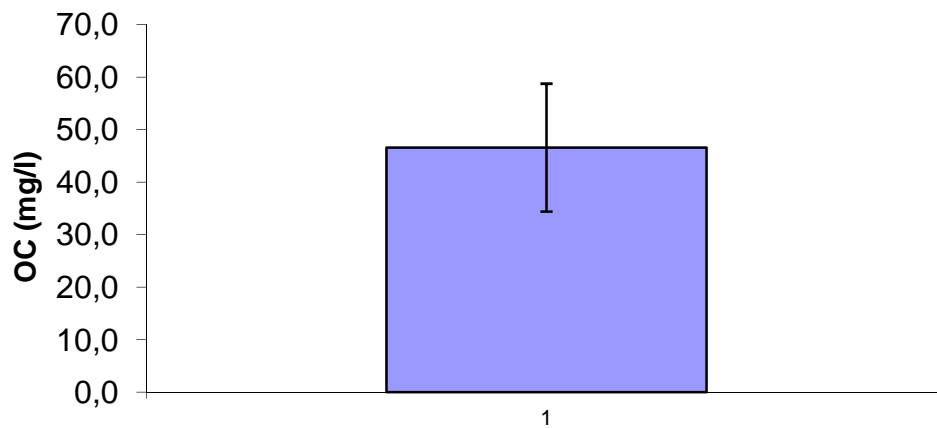


Figura 3.8. Oxígeno consumido en las pruebas respirométricas por la biomasa del RBS<sub>1</sub>.

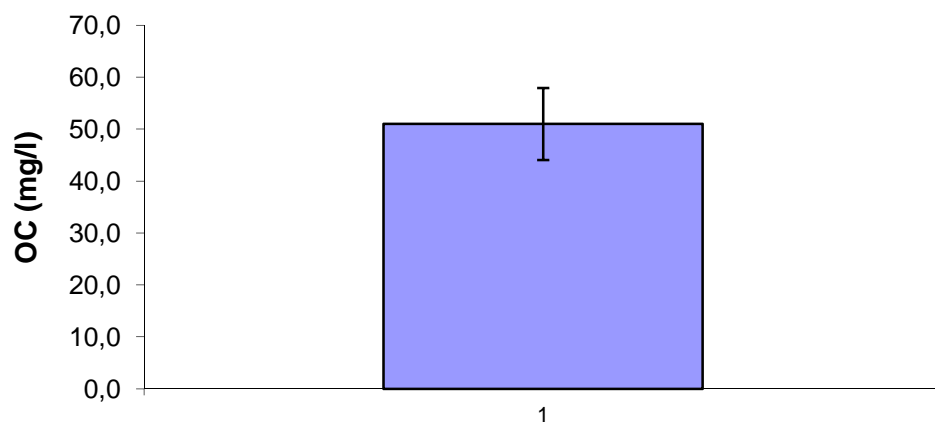


Figura 3.9. Oxígeno consumido en las pruebas respirométricas por la biomasa del RBS<sub>2</sub>.

A partir de este parámetro y conociendo que la  $DQO_b$  es la DQO del acetato de sodio, se puede obtener el valor de  $Y$  aplicando la siguiente fórmula:

$$Y = \frac{DQO_b - OC}{DQOb} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

De este modo, se obtiene una evolución de  $Y$  con el tiempo (Figura 3.10 y Figura 3.11).

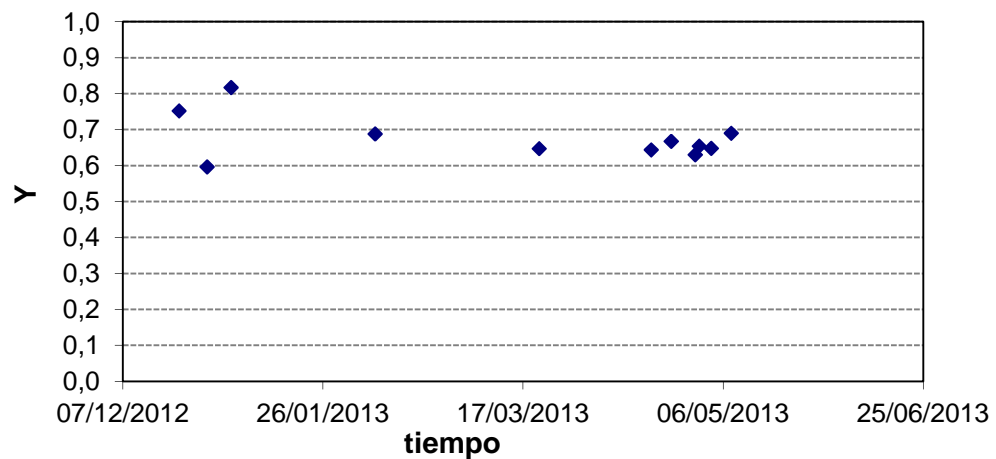


Figura 3.10. Evolución del parámetro Y con el tiempo en el RBS<sub>1</sub>.

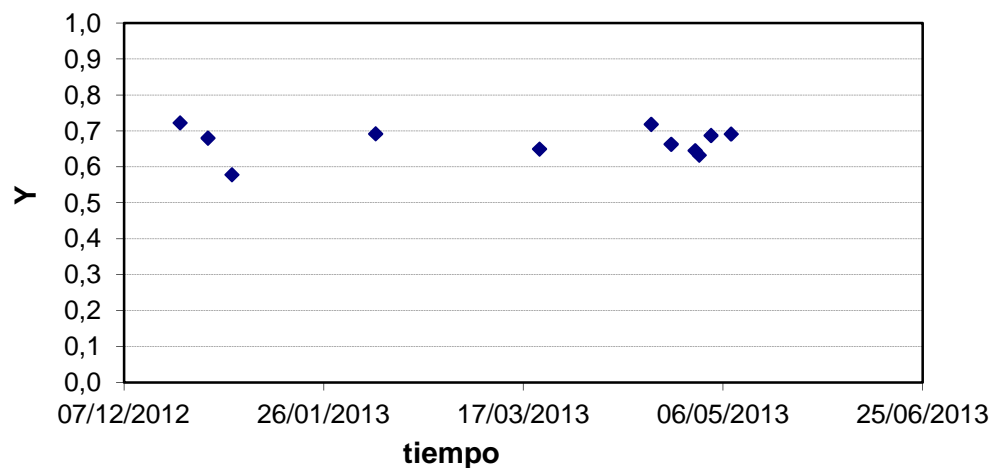


Figura 3.11. Evolución del parámetro Y con el tiempo en el RBS<sub>2</sub>.

En ambos reactores se observa que el factor de crecimiento, Y, se hace constante en torno a un valor de 0,65. Dicho valor es óptimo para llevar a cabo experimentos con la biomasa.

Finalmente, en cuanto a la velocidad máxima de consumo, se muestra en la Figura 3.12 y la Figura 3.13 el valor medio y la desviación que presenta.

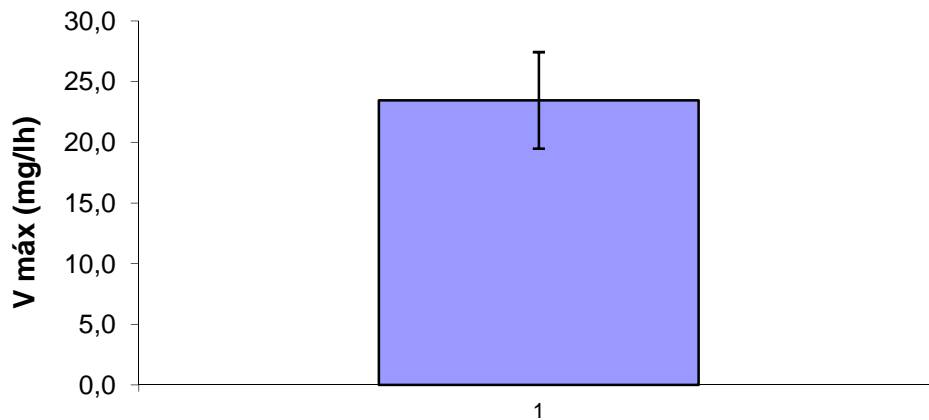


Figura 3.12. Velocidad de consumo en las pruebas respirométricas por la biomasa del RBS<sub>1</sub>.

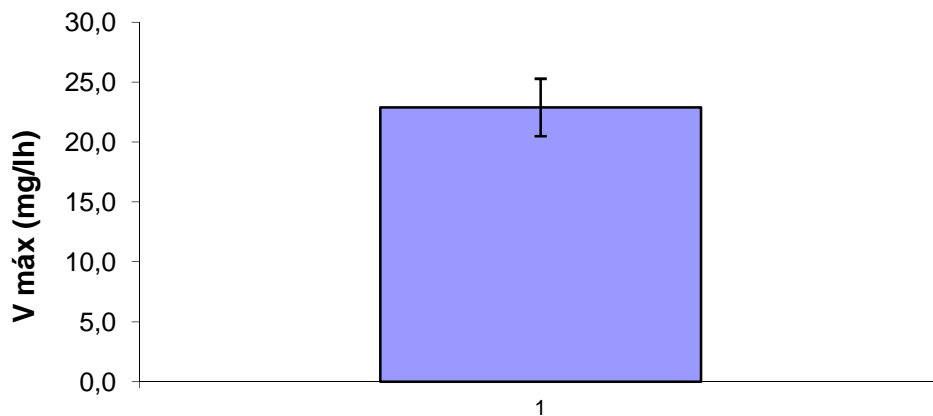
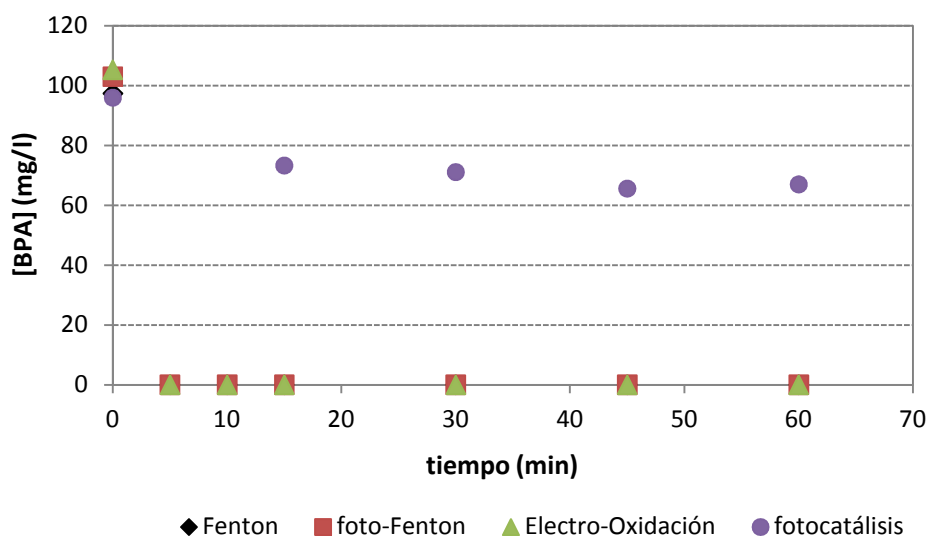


Figura 3.13. Velocidad de consumo en las pruebas respirométricas por la biomasa del RBS<sub>2</sub>.

Analizando todos los parámetros anteriormente mostrados, el reactor biológico número dos presenta mejores condiciones para ser utilizado tras los POAs. Esto se debe a que presenta menor desviación tanto en el OC como en la velocidad máxima de consumo y además, el reactor muestra mejores condiciones en cuanto a OD. Otra de las razones que apoya su elección es que su volumen es mayor que el del reactor número uno.

### 3.2. Eliminación de BPA

En este apartado, se recoge el seguimiento de la concentración de Bisfenol A con el tiempo de reacción para cada uno de los procesos de oxidación avanzada llevados a cabo. Esta información se recoge en la Figura 3.14:



**Figura 3.14. Evolución de la concentración de BPA con el tiempo de reacción para los diferentes POAs.**

Se observa como para todos los procesos, a excepción de la fotocatalisis, en los primeros 15 minutos de reacción el Bisfenol A ha desaparecido. Esto se debe a que se ha convertido en otros compuestos intermedios. Por tanto, la fotocatalisis constituye un proceso con menor poder oxidante que el Fenton, foto-Fenton y la electro-oxidación, ya que a los 60 minutos de reacción aun queda el 70,8% del BPA inicial mientras que en los otros procesos en menos de 15 minutos de reacción la concentración de Bisfenol A es nula.



### 3.3. Mineralización

A continuación, se muestra la evolución del carbono orgánico total (COT) y la demanda química de oxígeno (DQO), en variables adimensionales, con el tiempo para cada uno de los POAs realizados.

Para el caso del proceso Fenton, las condiciones de operación en cuanto al contaminante fueron, 800 ml de disolución de bisfenol A con una concentración de 100 mg/l y como reactivos, se utilizó 373,675 mg/l de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y 750 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 32,1%. Las relaciones en concentración para el hierro, el peróxido de hidrógeno y la DQO inicial fueron  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2=0,498$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{DQO}=1,668$  y  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}=3,348$ .

En la Figura 3.15 se muestra los resultados de  $\text{COT}/\text{COT}_i$  y  $\text{DQO}/\text{DQO}_i$  para el caso del proceso Fenton.

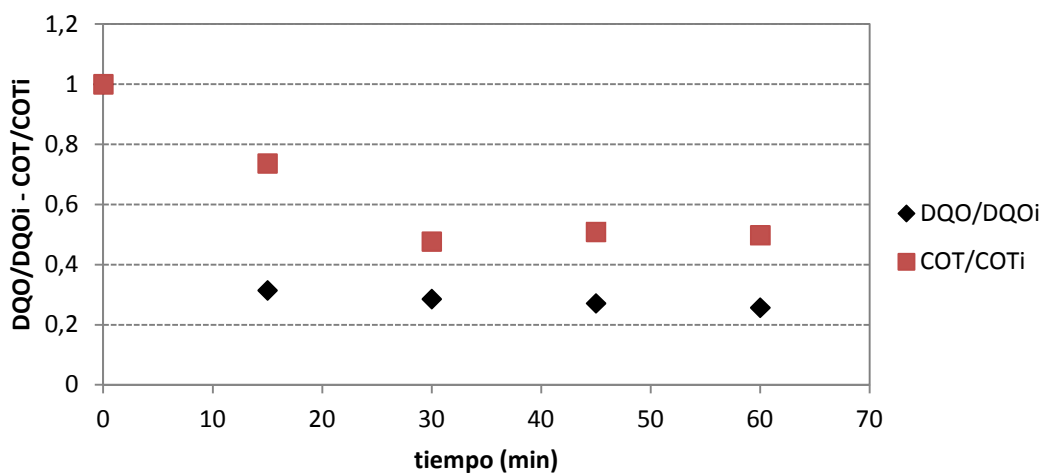


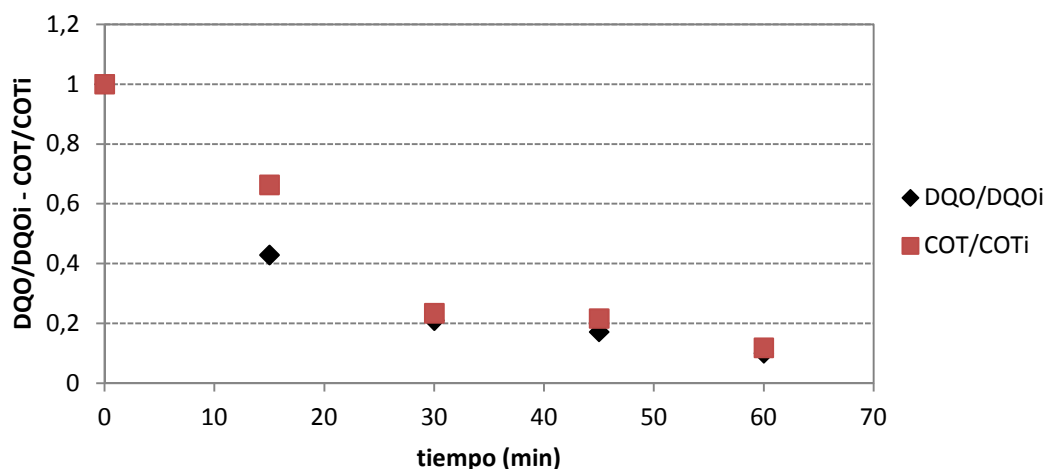
Figura 3.15. Evolución de  $\text{COT}/\text{COT}_i$  y de  $\text{DQO}/\text{DQO}_i$  con el tiempo de reacción en el proceso Fenton.

En la Figura 3.15, se observa cómo, tanto la cantidad de materia orgánica como el carbono orgánico total, disminuye con el tiempo de reacción. En el caso de la DQO, ésta disminuye un 74,2%, mientras que el COT se reduce un 50,2%. Por tanto, no se consigue la mineralización completa del

contaminante, lo que puede deberse a la formación de especies intermedias que no sean susceptibles de ser oxidadas mediante el proceso Fenton.

Por otro lado, el contenido total de materia orgánica presente en la muestra, se estabiliza en su valor final en los primeros 15 minutos de reacción, mientras que el carbono orgánico total, necesita 30 minutos para estabilizar. En un primer momento, las diferencias entre COT y DQO pueden aparecer como inconsistencias analíticas. Sin embargo, es posible suponer que el contenido de DQO residual se puede ver interferido por compuestos inorgánicos reducidos [79].

Las condiciones de operación en el proceso de oxidación avanzada foto-Fenton coinciden con las indicadas anteriormente para el proceso Fenton. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.16.



**Figura 3.16. Evolución de  $COT/COT_i$  y de  $DQO/DQO_i$  con el tiempo de reacción en el proceso foto-Fenton.**

El proceso foto-Fenton, presenta una reducción del 90% tanto para DQO como COT. Además, ambos muestran para todos los tiempos, a excepción de los primeros 15 minutos, el mismo índice de reducción. Al contrario de cómo ocurre en el proceso Fenton, los dos parámetros alcanzan la estabilidad en el mismo tiempo. Este valor final se alcanza prácticamente pasados los 30 minutos de reacción. El incremento en el rendimiento en el

proceso foto-Fenton respecto al proceso Fenton es debido a la presencia de la radiación ultravioleta. Esto se debe a la generación de un mayor número de radicales hidroxilo mediante la fotólisis del peróxido de hidrógeno y a la fotodegradación de los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$ , favoreciendo el ciclo de regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  en la disolución.

En los dos procesos anteriores, el hierro reacciona rápidamente con el peróxido de hidrógeno según la Ecuación 1.1 y como resultado tiene lugar la generación de radicales hidroxilo (OH) los cuales rápidamente oxidan los compuestos orgánicos. Esto provoca la aparición de dos etapas de reacción. Una primera etapa donde la reducción de materia orgánica es mucho más notable y una segunda, en la que la curva presenta estabilidad en torno a un valor final. En el caso del proceso foto-Fenton, la existencia de estas dos etapas se hace presente a los 30 minutos de reacción, mientras que en el proceso Fenton, como ya se indicó con anterioridad, no se consigue la estabilidad de los dos parámetros (COT y DQO) de forma simultánea. Con la siguiente figura se da apoyo a lo anteriormente expuesto, donde se observa la reducción de la cantidad de peróxido de hidrógeno (oxidante) con el tiempo, presentando un descenso más acusado en los primeros minutos de reacción.

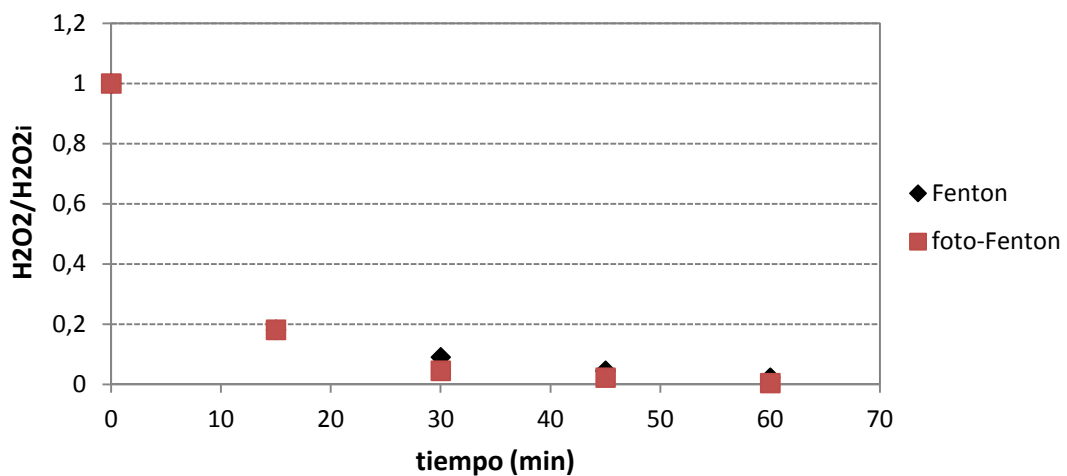
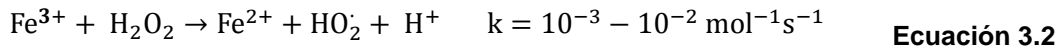


Figura 3.17. Evolución del peróxido de hidrógeno con el tiempo de reacción en los procesos Fenton y foto-Fenton.

Durante el proceso de oxidación, el catalizador es lentamente regenerado a través de la reacción entre el  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  [80]:



Esta velocidad de regeneración del catalizador es mucho menor que velocidad de consumo del mismo en la oxidación del peróxido de hidrógeno. Esto contribuye a la aparición de las dos etapas diferenciadas en la oxidación de la materia orgánica que se comentaron con anterioridad.

Se llevó a cabo un estudio cinético de la reducción de DQO en los primeros 45 minutos de reacción para el proceso foto-Fenton. La cinética de eliminación de DQO mostró el mejor ajuste para el caso de una expresión cinética de segundo orden (Ecuación 3.3).

$$-r = \frac{dC_{\text{DQO}}}{dt} = k_{\text{DQO foto-Fenton}} \cdot C_{\text{DQO foto-Fenton}}^2 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Tras linealizar la ecuación, se pudo calcular la constante cinética cuyo valor fue de  $4,97 \cdot 10^{-4} \text{ L/mg} \cdot \text{min}$  con un coeficiente de regresión de 0,977. El ajuste cinético se muestra en la Figura 3.18:

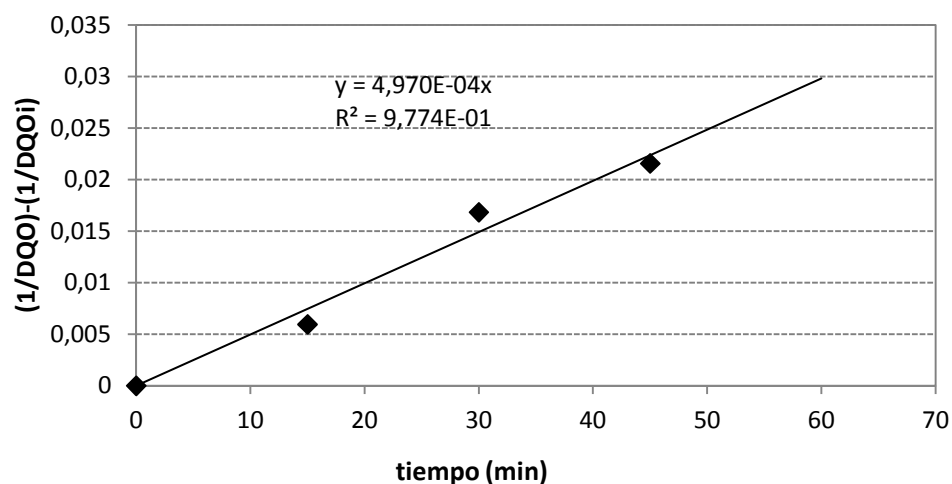
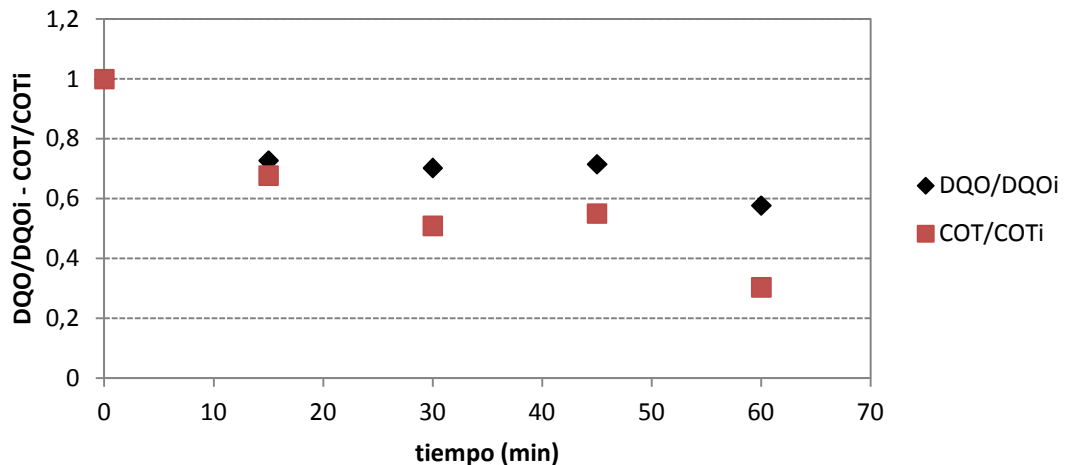


Figura 3.18. Ajuste cinético para la reducción de DQO durante el proceso de oxidación foto-Fenton.

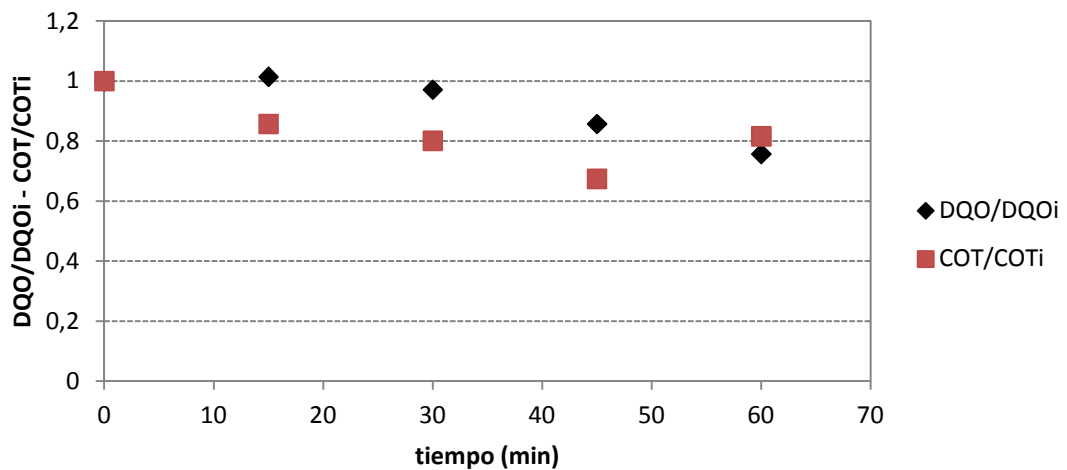
En el caso del proceso de electro-oxidación, las condiciones del contaminante son iguales a las anteriores con la salvedad de que en esta ocasión se introduce un electrolito con la alimentación inicial. El electrolito utilizado es cloruro de sodio y se introduce 2000 mg/l de cloruros. Se recogen, a continuación, los resultados obtenidos.



**Figura 3.19. Evolución de COT/COTi y de DQO/DQOi con el tiempo de reacción en el proceso electro-oxidación.**

Como se observa en la figura Figura 3.19, mediante el proceso de oxidación avanzada electro-oxidación se consigue un reducción de la DQO del 42,3% y un 69,6% de disminución del COT. Se puede observar dos velocidades de eliminación de materia orgánica. Una primera etapa más rápida durante los primeros 30 minutos (eliminación del 30,73%) y una segunda etapa a partir de este tiempo en la que la velocidad de reducción es menor (eliminación del 42,3%). Esto quiere decir, que la formación de cloro libre es más intensa durante los primeros minutos de reacción y a medida que la concentración de cloruros disminuye, también lo hace la velocidad de eliminación de materia orgánica.

Para el experimento de fotocátalisis se utiliza como catalizador óxido de titanio añadiéndose este en una concentración de 1,5 g/l. Como en los casos anteriores, el contaminante sintético se encuentra en una concentración de 100 mg/l. En la Figura 3.20 se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 3.20. Evolución de COT/COTi y de DQO/DQOi con el tiempo de reacción en el proceso fotocatalítico.**

Mediante el proceso de fotocatalisis, como se observa en la Figura 3.20, sólo se consigue un 24,28% de reducción de DQO y un 18,38% de reducción del COT. Por lo tanto, no sería un proceso de interés como tratamiento previo a un proceso biológico, ya que no se consigue una eliminación de contaminación orgánica tan importante como en los procesos anteriores. Parte de esta materia orgánica persistente sigue siendo Bisfenol A, ya que como se muestra en la Figura 3.14, este proceso no tiene suficiente poder oxidante como para acabar con el contenido de BPA de la muestra. Esto dificultará que un posterior tratamiento biológico sea capaz de eliminar este contaminante, dada su alta concentración.

Como se ha mostrado, el tratamiento del contaminante sintético, Bisfenol A, se ha llevado a cabo mediante varios POAs. En la Figura 3.21 se hace una comparación de las eficacias de los procesos tipo Fenton el tratamiento de electro-oxidación y el proceso de fotocatalisis.

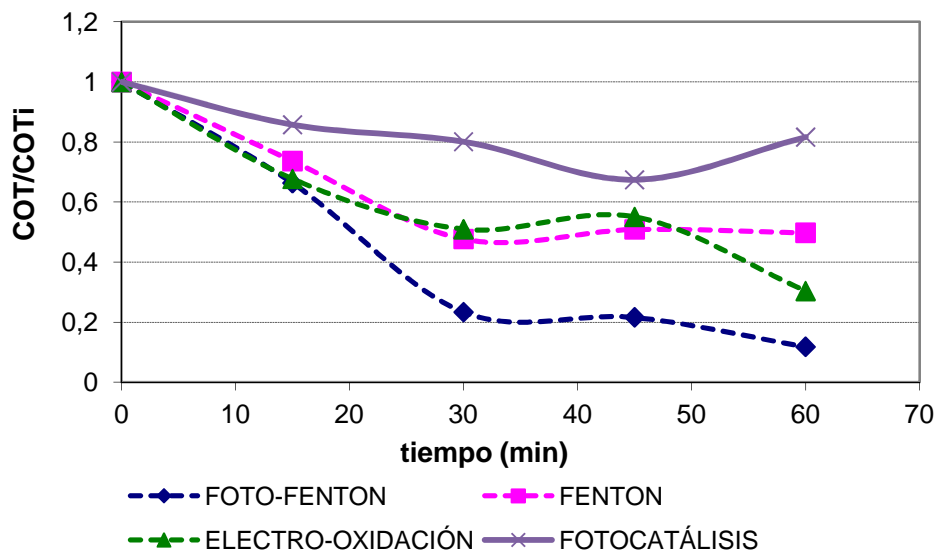


Figura 3.21. Comparación de la evolución del COT/COT<sub>i</sub> con el tiempo de reacción para todos los POAs.

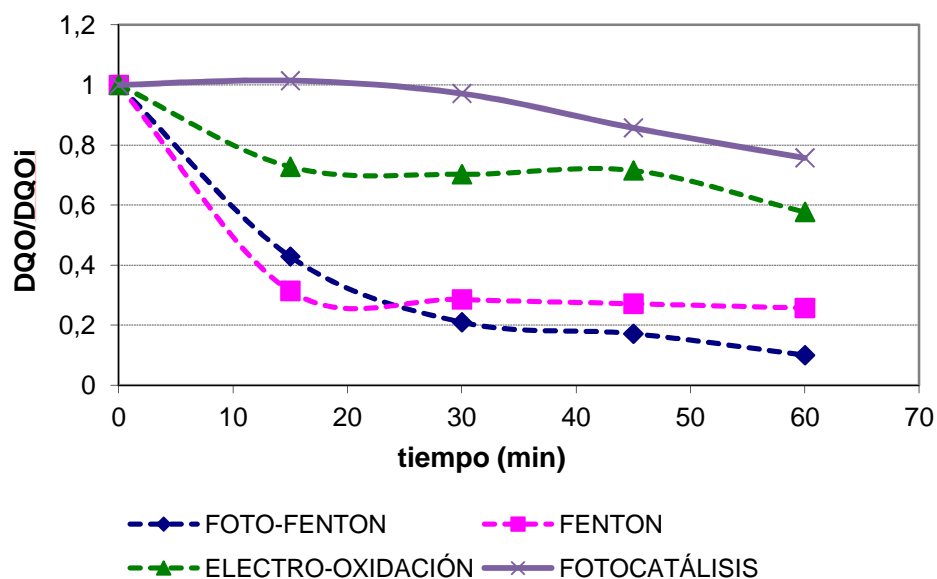


Figura 3.22. Comparación de la evolución de la DQO/DQO<sub>i</sub> con el tiempo de reacción para todos los POAs.

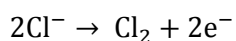
La Figura 3.22 muestra la reducción de DQO alcanzada durante el tiempo de oxidación para los distintos tratamientos estudiados en la degradación de BPA. Los resultados recogen que en 1 hora de tratamiento Fenton y foto-Fenton se alcanza el 74,28% y 90% de eliminación respectivamente.

Aunque para alcanzar estos valores de eliminación sólo son necesarios 15 minutos de reacción en el caso del proceso Fenton y 30 minutos para el proceso foto-Fenton. En cambio, mediante electro-oxidación y tras una hora de reacción se consigue sólo una eliminación del 42,27%, siendo este valor prácticamente estable desde los primeros 15 minutos de reacción. En cuanto a la fotocatalisis, la reducción de materia orgánica es mucho menor que en los casos anteriormente estudiados.

Por tanto, para 1 hora de oxidación las mejores eficacias se alcanzaron con el proceso Fenton, y especialmente, con foto-Fenton ya que se incrementa el rendimiento debido al aumento de las vías de generación de radicales al combinar catalizador y radiación UV.

En el caso del tratamiento de electro-oxidación, la generación de radicales hidroxilo puede tener lugar en el ánodo por la descomposición oxidativa directa del agua a tratar (Ecuación 1.12) [30]. Estos radicales, son fuertes oxidantes y por tanto, pueden participar en la oxidación de compuestos orgánicos. Sin embargo, la reducción de materia orgánica no es tan significativa como en los procesos Fenton por lo que se puede deducir que no se producen suficientes radicales hidroxilo para eliminar la concentración de DQO de la muestra.

Paralelamente a la electrólisis del agua, tiene lugar la oxidación directa de los cloruros presentes en la muestra a cloro.



**Ecuación 3.4**

El cloro generado en el ánodo se hidroliza rápidamente a ácido hipocloroso,



**Ecuación 3.5**



el cual puede dar lugar a la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en el lixiviado. Sin embargo, el poder oxidante del ácido hipocloroso ( $E_0=1,49$  V) no es suficiente para eliminar de forma eficiente la DQO del contaminante sintético [31].

En cambio, en el caso del tratamiento mediante el proceso Fenton la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno mediante el ión ferroso da lugar a la formación del radical hidroxilo. Este radical presenta un poder oxidante mayor ( $E_0= 2,80$  V) que el ácido hipocloroso por lo que se alcanza un mayor porcentaje de reducción de DQO en la primera hora de tratamiento. En el proceso foto-Fenton, como se ha comentado con anterioridad, se observa un incremento en el rendimiento debido a la presencia de radiación ultravioleta generando mayor número de radicales hidroxilo mediante la fotólisis del peróxido de hidrógeno.

### **3.4. Biodegradabilidad**

A la vista de los resultados anteriores, en los que se recoge que una mineralización del 100% mediante los POAs llevados a cabo durante un tiempo razonable no es posible, se lleva a cabo un estudio de biodegradabilidad del contaminante durante el tiempo de reacción de los procesos.

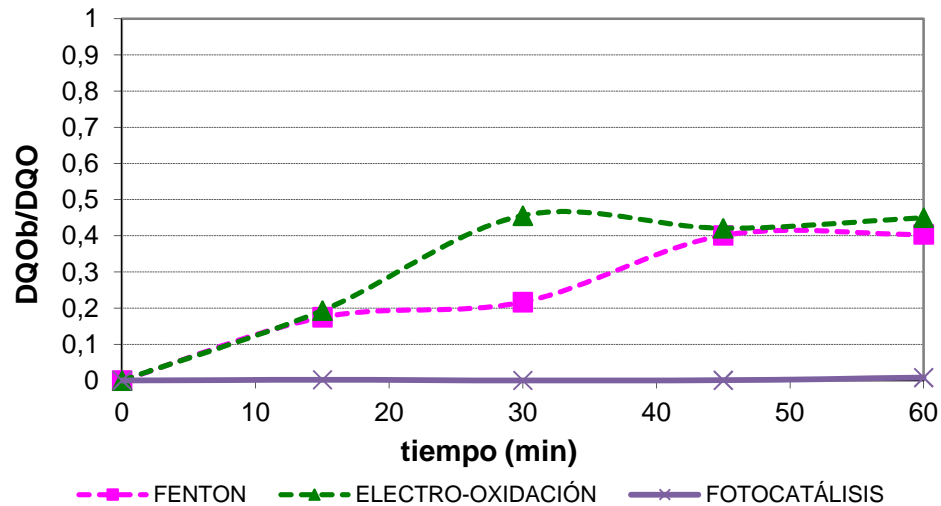
Por tanto, lo que se busca es una integración de los POAs con un posterior tratamiento biológico y para esto hay que estudiar los tiempos de reacción que den como resultado la mejor integración de ambos tratamientos. El objetivo de los procesos de oxidación avanzada es, en este caso, mejorar las características de biodegradabilidad del contaminante para que posteriormente pueda ser tratado mediante un proceso biológico, siempre minimizando los costes del proceso global y manteniendo la capacidad del sistema para reducir la carga contaminante de manera efectiva.

Por todo esto, se hizo un estudio de la evolución de la biodegradabilidad del contaminante durante el tiempo de reacción de los procesos de oxidación. Con esto se busca saber si los compuestos intermedios formados a raíz de la reacción de oxidación son más biodegradables que el compuesto inicial y por tanto, es posible llevar a cabo un posterior tratamiento biológico.

En ninguno de los POAs estudiado la mineralización es completa, por lo que interesa estudiar a partir de qué porcentaje de eliminación de materia orgánica, la muestra se vuelve susceptible de ser sometida a un tratamiento biológico. Es decir, se busca el tiempo de reacción mínimo necesario para que un tratamiento biológico posterior sea efectivo.

La eliminación de BPA mediante el tratamiento biológico podría deberse a dos fenómenos, la degradación biológica por parte de los microorganismos y/o la adsorción del contaminante en el fango. Los resultados recogidos en la bibliografía muestran como la contribución del fenómeno de adsorción a la eliminación de BPA es prácticamente nula [81] [82]. Por tanto, la reducción de Bisfenol A mediante tratamiento biológico se debe únicamente a la biodegradación del mismo.

En la Figura 3.23, se muestran los resultados obtenidos en el proceso experimental.

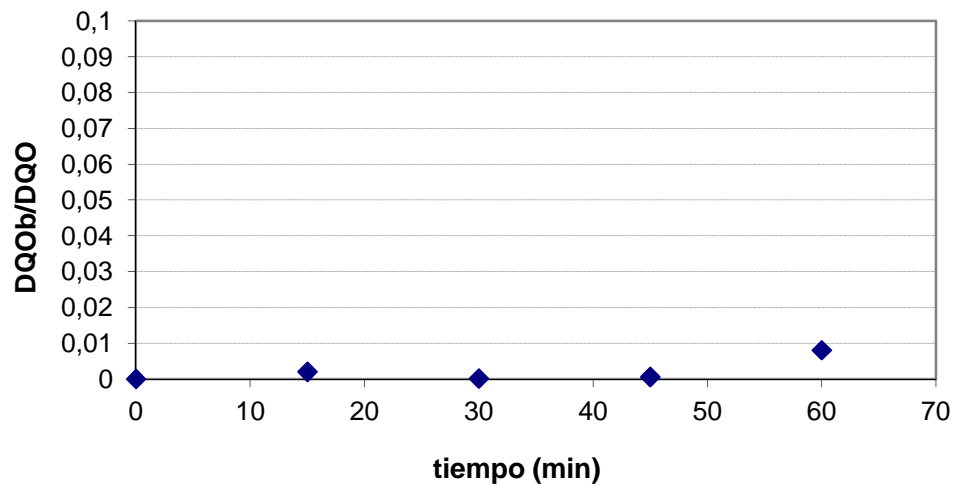


**Figura 3.23. Evolución de la biodegradabilidad con el tiempo de reacción mediante Fenton, electro-oxidación y fotocatalisis.**

Como se observa en la Figura 3.23, la disolución inicial de BPA no es biodegradable. Tras la aplicación de los diferentes POAs, se observa como en el proceso Fenton tras 45 minutos de reacción se consigue aumentar la biodegradabilidad de la muestra en un 40% y en el proceso de electro-oxidación este aumento es del 45% en tan solo 30 minutos. Por tanto, la electro-oxidación, es un proceso más favorable en cuanto a tiempo de reacción necesario.

De acuerdo a lo recogido en la bibliografía, efluentes con valores de  $DQO_b/DQO$  por encima de 0,4 son considerados biodegradables y óptimos para un posterior tratamiento biológico [34] [83] [84]. Por tanto, el proceso Fenton y el proceso de electro-oxidación serían buenas opciones como pretratamiento a un posterior tratamiento biológico.

Por otro lado, se observa como mediante la fotocatalisis no se consigue aumentar la biodegradabilidad de la muestra sintética de Bisfenol A. En la siguiente gráfica se muestran los resultados obtenidos mediante este proceso en una escala en la que se pueda apreciar la pequeña variación que sufre la biodegradabilidad.



**Figura 3.24. Evolución de la biodegradabilidad con el tiempo de reacción mediante fotocatalisis.**

De la anterior gráfica, se observa como la biodegradabilidad no llega a aumentar apenas un 1%. Por lo tanto, la fotocatalisis no representa una buena alternativa como pretratamiento a un tratamiento biológico, ya que la muestra no presenta cambios en su biodegradabilidad respecto a la disolución inicial.

Anteriormente, se excluyó de los resultados de biodegradabilidad, los correspondientes al proceso foto-Fenton, esto se debe a que como se observa en la Figura 3.16, la mineralización que se consigue mediante este proceso es del 90% lo que lleva a errores experimentales a la hora de calcular el cociente  $DQO_b/DQO$ . Esto es consecuencia de que la cantidad de materia orgánica persistente una vez aplicado el proceso es tan baja que la valoración como método de análisis de la DQO resulta impreciso.

A la hora de valorar, un mililitro de más que se añada, supone un aumento en los resultados de 64 mg/l, y dado que el valor de DQO se calcula por diferencia entre el volumen de valorante gastado por el blanco y el consumido por la muestra y esta diferencia es menor a un mililitro, los resultados no son representativos dada la imprecisión.

En la Tabla 3.1, se muestran los resultados obtenidos de DQO y de DQO<sub>b</sub>.

**Tabla 3.1. Evolución de la biodegradabilidad en el proceso foto-Fenton.**

Tiempo (min)	DQO (mg/l)	DQOb (mg/l)
0	224,000	0,000
15	156,800	122,097
30	46,933	61,048
45	38,400	68,592
60	32,400	29,332

A la hora de realizar la valoración, la precisión con la que se trabaja es de 0,5 ml, lo que corresponde a 32 mg/l de DQO, siendo este valor la sensibilidad del método. Por consiguiente, para contenidos pequeños de materia orgánica, la valoración es un método poco preciso y de resultados no representativos.

Por otro lado y como ya se indicó, la cantidad de materia orgánica presente en la muestra al final del experimento ha disminuido un 90% tras el proceso de foto-Fenton siendo los valores de DQO y COT de 22,4 y 13,3 mg/l, respectivamente. Esto hace innecesario un posterior tratamiento biológico.

Tras todo lo anteriormente expuesto, para las condiciones de este trabajo, las combinaciones más adecuadas encontradas para la integración de un POA y un tratamiento biológico serían:

- Fenton (45 minutos) + tratamiento biológico
- En foto-Fenton se hace innecesario un post-tratamiento biológico
- Electro-Oxidación (30 minutos) + tratamiento biológico
- La fotocátalisis no representa una buena alternativa como pre-tratamiento.

Los parámetros característicos de la actividad, sus valores límite de emisión y métodos de medición de referencia para vertidos procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas provienen de la directiva

91/271/CEE transpuesta por el RDL 11/1995, el R.D 509/1996 y el R.D 2116/1998 [85].

En función de la zona en la que se realice el vertido (normal, sensible o menos sensible) y del número de habitantes equivalentes de la aglomeración urbana, se exige un tipo de tratamiento. Para cada uno de los tipos de tratamiento la legislación exige determinados límites de emisión en concentración o en porcentaje de reducción. Los siguientes cuadros, resumen el contenido de la citada legislación [85].

**Tabla 3.2. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento secundario [85].**

Parámetro	Concentración	% mínimo de reducción
DBO <sub>5</sub> (a 20°C sin nitrificación)	25 mg O <sub>2</sub> /l	70-90%
DQO	125 mg O <sub>2</sub> /l	75%
Total Sólidos en Suspensión	35 mg/l	90%

**Tabla 3.3. Requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas en zonas de alta montaña (> 1.500 m) [85].**

Parámetro	Concentración	% mínimo de reducción	
DBO <sub>5</sub> (a 20°C sin nitrificación)	25 mg O <sub>2</sub> /l	40%	
DQO	125 mg O <sub>2</sub> /l	75%	
Total Sólidos en Suspensión	2000-10000 h.e >10000 h.e	60 mg/l 35 mg/l	70% 90%

En ambos casos el límite de vertido para la DQO es de 125 mg O<sub>2</sub>/l. Recogiendo los valores de DQO con el tiempo para cada uno de los procesos de oxidación avanzada llevados a cabo y comparándolos con este valor de límite de vertido, se obtiene la Figura 3.25:

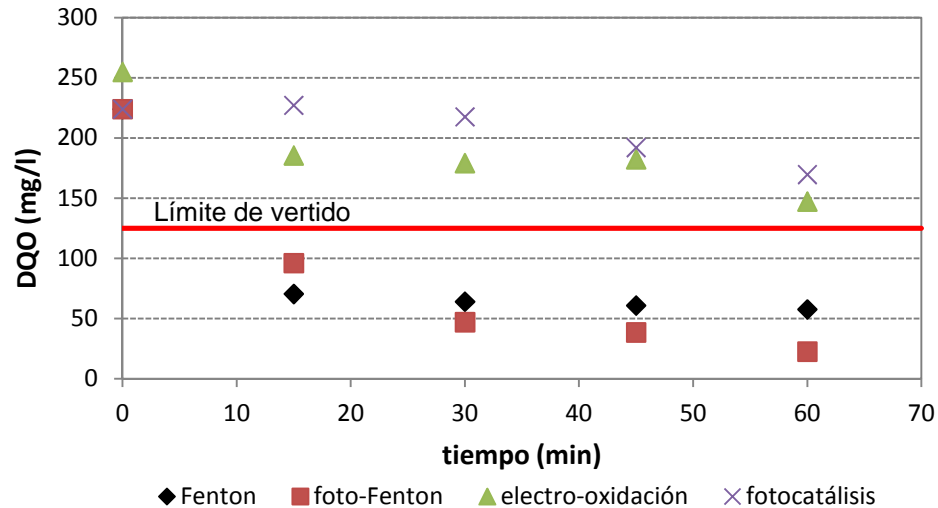


Figura 3.25. Evolución de la DQO con el tiempo de reacción para todos los POAs.

A la vista de los resultados, se puede concluir que los procesos Fenton cumplen con la normativa vigente pasados 15 minutos de reacción mientras que la fotocátalisis y la electro-oxidación, tras una hora de experimento, no consiguen eliminar suficiente DQO de la muestra contaminante para hacer que esta sea apta para el vertido. Por tanto, el proceso de electro-oxidación necesitaría de un posterior tratamiento biológico para que la disolución estudiada pudiera ser vertida dentro de los márgenes legislativos. En cuanto al tratamiento mediante fotocátalisis, como ya se mostró, no proporcionaba un aumento de biodegradabilidad del efluente por lo que un posterior tratamiento biológico no conseguiría reducir la concentración de materia orgánica.

Por otro lado, se llevó a cabo un estudio de biodegradabilidad del Bisfenol A en función de la concentración del mismo. Disoluciones de diferente concentración de contaminante fueron sometidas a un tratamiento biológico para observar cual era el umbral a partir del cual la muestra era biodegradable sin necesidad de un pre-tratamiento.

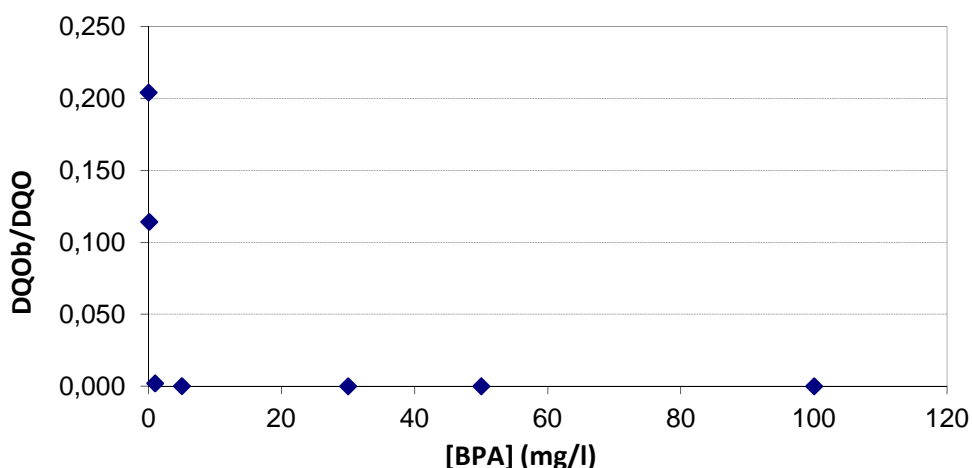


Figura 3.26. Evolución de la biodegradabilidad del Bisfenol A con la concentración.

Se observa como la biodegradabilidad aumenta levemente para valores de concentración de Bisfenol A inferiores a 0,1 mg/l, pero en ningún caso, se considera la muestra como biodegradable ya que el valor de  $DQO_b/DQO$  no es mayor que 0,4. De nuevo, los resultados a bajas concentraciones no son representativos dada la imprecisión del método de análisis de la DQO.

Tabla 3.4. Comparación entre la DQO experimental y la DQO teórica.

Concentración (mg/l)	DQO teórica (mg/l)	DQO experimental (mg/l)	Error (%)
100	252,632	254,000	0,541
50	126,316	128,000	1,334
30	75,789	83,200	9,778
5	12,632	14,933	18,223
1	2,526	6,400	153,334
0,1	0,253	1,280	406,667
0,01	0,025	0,320	1166,667

Se observa como a medida que la concentración de BPA disminuye, la diferencia entre la DQO teórica y la experimental se hace mayor, siendo más notable por debajo de 1 mg/l de concentración.

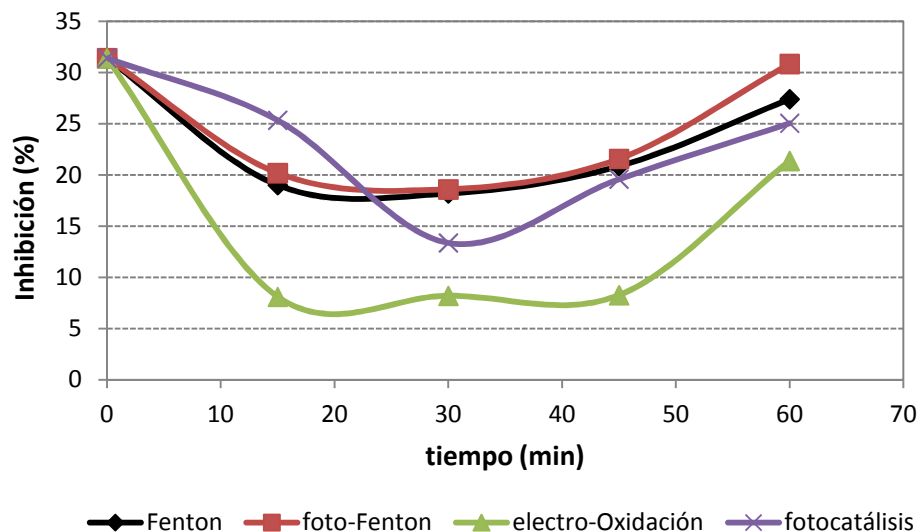
Por tanto, los valores para concentraciones menores de 1 mg/l no resultan representativos pudiendo ser, estos efluentes, biodegradables a pesar de la negativa de los resultados obtenidos.



### 3.5. Toxicidad

El estudio de toxicidad de las muestras se llevó a cabo mediante respirometría con acetato de sodio. En primer lugar, se utiliza como alimentación acetato de sodio, posteriormente, el contaminante a estudiar y al final, de nuevo, acetato de sodio. La diferencia de oxígeno consumido entre las dos respirometrías con acetato de sodio indica la inhibición para ese contaminante.

A continuación, se muestra en la Figura 3.27 la evolución de la toxicidad con el tiempo de reacción para todos los procesos de oxidación avanzada llevados a cabo.



**Figura 3.27. Evolución de la toxicidad con el tiempo de reacción para los diferentes POAs.**

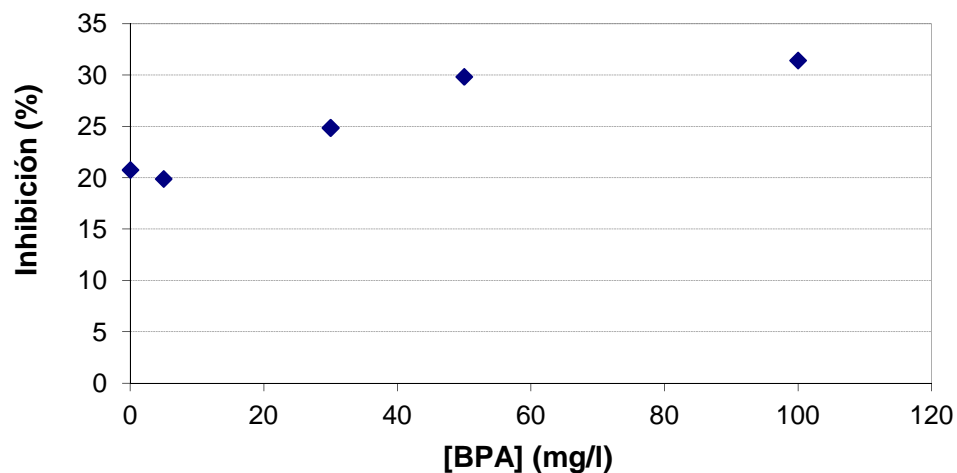
Se observa como la disolución inicial de BPA, que es no biodegradable, presenta además una inhibición de la biomasa superior al 30%.

Todas las curvas presentan un mínimo para el tiempo de 30 minutos. Esto puede deberse a que los compuestos intermedios formados a este tiempo, son menos tóxicos para la biomasa que los intermedios formados a otros tiempos. También se observa como, por un lado, el proceso de electro-

oxidación es el POA que menor inhibición presenta para todos los tiempos de reacción y por otro lado, el Fenton y el foto-Fenton los procesos que presentan una toxicidad mayor.

Dado que el proceso foto-Fenton consigue eliminar el 90% de la materia orgánica y aun en estas condiciones, presenta una toxicidad igual que la del proceso Fenton (reducción del 75%), se puede concluir que en este 10% de materia orgánica persistente hay la misma capacidad de inhibición que en el 25% de DQO que queda en el proceso Fenton.

También se llevó a cabo un estudio de toxicidad en función de la concentración de Bisfenol A. Para este caso, la muestra sintética se introduce en la respirometría de forma directa, sin previa aplicación de un POA. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:



**Figura 3.28. Evolución de la inhibición con la concentración de bisfenol A.**

La inhibición presenta un aumento a medida que aumenta la concentración del contaminante. La relación entre estos dos parámetros no es lineal en el rango de concentraciones estudiado (0,01-100 mg/l), siendo la inhibición de un 20% en el límite inferior y del 31% en el límite superior. Es decir, para una concentración 10000 veces mayor, la inhibición tan solo es 1,55 veces mayor.

## **4. CONCLUSIONES**

A continuación se muestran las conclusiones que se extraen de este trabajo fin de carrera.

Se llevó a cabo un estudio de la cantidad de Bisfenol A presente en la muestra a medida que transcurría el tiempo de reacción para todos los POAs llevados a cabo, de este estudio se concluyó lo siguiente:

- Todos los procesos de oxidación avanzada a excepción de la fotocatalisis, tras 15 minutos de reacción, eliminan por completo el Bisfenol A de la muestra, transformándolo en otros compuestos intermedios.
- La fotocatalisis solo elimina el 30,2% de la concentración inicial de BPA transcurrida una hora de reacción, por lo que su poder para realizar cambios en la matriz de este compuesto es menor que el de los procesos Fenton y el proceso de electro-oxidación.

En cuanto a la mineralización de la materia orgánica mediante los procesos de oxidación Fenton, foto-Fenton, electro-oxidación y fotocatalisis las principales conclusiones son las siguientes:

- En el caso del proceso Fenton, trabajando en las siguientes condiciones, expresadas en concentración,  $Fe^{2+}/DQO= 1,668$   $H_2O_2/DQO= 3,348$ , se consiguió alcanzar una reducción en DQO del 74,3% tras una hora de experimento trabajando a temperatura ambiente y pH igual a 3. Tras 30 minutos de reacción se consigue ya una reducción del 71,4%, por lo que no sería necesario alargar el proceso hasta los 60 minutos de reacción.
- Para el proceso foto-Fenton, trabajando en las mismas condiciones que en el proceso anterior, se consiguió una

reducción de la DQO de un 90% tras una hora de experimento trabajando a 20°C y pH igual a 3. Dada esta gran reducción, el proceso foto-Fenton no necesita de un posterior tratamiento biológico antes de ser vertido al medio ambiente. La eliminación de DQO de las aguas sintéticas mediante foto-Fenton, se puede describir mediante una cinética de segundo orden con un valor de la constante cinética de  $4,97 \cdot 10^{-4}$  l/mg·min.

- En el caso del proceso de electro-oxidación, trabajando con una densidad de corriente de  $100 \text{A/m}^2$ , se alcanzó una degradación del 42,3% tras una hora de experimento trabajando a 20°C y pH 7-8.
- El proceso de oxidación avanzada, fotocatalisis, trabajando con una concentración de catalizador de 1,5 g/l, consigue una reducción de la DQO de un 24,3% tras una hora de reacción.
- Comparando todos los procesos estudiados, se observa que la mejor eficiencia tras una hora de reacción se alcanza con el proceso foto-Fenton, seguido por el Fenton, electro-oxidación y finalmente, fotocatalisis. La luz ultravioleta utilizada en el proceso foto-Fenton aumenta la cantidad de radicales hidroxilo, lo que hace que su poder de oxidación sea mayor que en el proceso Fenton. El potencial de oxidación del ácido hipocloroso ( $E_0=1,49\text{V}$ ) es menor que el del radical hidroxilo ( $E_0= 2,80\text{V}$ ) por lo que, mediante el proceso de electro-oxidación, se alcanza un menor porcentaje de reducción de DQO en la primera hora de tratamiento. La fotocatalisis no resulta un tratamiento adecuado en comparación con los anteriores ya que la reducción de DQO que se consigue es mucho menor.

Para poder justificar la utilización de los procesos de oxidación avanzada llevados a cabo como pre-tratamiento a un tratamiento biológico, se llevó a cabo un estudio de la biodegradabilidad del Bisfenol A.

- Los ensayos de biodegradabilidad se llevaron a cabo mediante respirometría y los resultados apuntaron que la disolución sintética de Bisfenol A (100 mg/l) no era biodegradable.
- Los distintos ensayos de biodegradabilidad muestran que la materia orgánica resultante de los procesos de oxidación es más biodegradable y por tanto no es necesario aplicar el tratamiento de oxidación hasta su completa mineralización sino que bastaría con aplicarlo hasta un valor de biodegradabilidad que sea compatible con un tratamiento biológico.
- En el caso del proceso Fenton, serían necesarios 45 minutos de reacción para alcanzar una biodegradabilidad compatible con un posterior tratamiento biológico. El valor de DQO estabiliza antes, a los 30 minutos, lo que indica que de los 30 a los 45 minutos de reacción, la DQO es constante y lo que cambia es la  $DQO_b$  debido a compuestos intermedios que se están formando aportando mayor biodegradabilidad a la muestra.
- Como ya se indicó, el proceso foto-Fenton presenta una mineralización muy elevada (90%) por lo que se hace innecesario un posterior tratamiento biológico, quedando al final del proceso 22,4 y 9,3 mg/l de DQO y COT respectivamente.
- El tiempo de reacción necesario para alcanzar una biodegradabilidad del efluente adecuada, en el proceso de electro-oxidación, es de 30 minutos, por lo que resulta más

eficiente que el proceso Fenton que necesita 45 minutos de reacción.

- En cuanto a la fotocátalisis, no consigue aumentar la biodegradabilidad de la muestra con respecto a la inicial por lo que no resulta un pre-tratamiento adecuado.
- Se puede afirmar que por encima de 5 mg/l de concentración de Bisfenol A, la muestra no es biodegradable y por debajo de esta concentración los métodos analíticos utilizados no proporcionan resultados fiables.
- Los procesos Fenton tras 15 minutos de reacción presentan un contenido de materia orgánica que según la legislación vigente, es apta para el vertido, mientras que el proceso de electro-oxidación y la fotocátalisis tras una hora de reacción no presentan cualidades suficientes para cumplir los niveles de vertido exigidos. Por tanto, el proceso Fenton no necesitaría de un posterior tratamiento biológico por cumplir los límites establecidos, pero dado que tras 15 minutos de reacción la muestra aún no es biodegradable, su vertido no sería aconsejable.

Se llevó a cabo paralelamente al estudio de biodegradabilidad un estudio de toxicidad mediante respirometría, cuantificándose la inhibición que los lodos activados presentaban al entrar en contacto con la muestra de Bisfenol A. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- La muestra inicial del BPA presenta una inhibición del 31,4%.
- Todos los POAs presentan una curva de inhibición con la misma tendencia y un mínimo a los 30 minutos de reacción, siendo la electro-oxidación la que menos toxicidad presenta y los procesos Fenton los que más. La diferencia entre los

procesos radica en los diferentes compuestos intermedios formados, siendo común a todos que a los 30 minutos de reacción los compuestos presentes proporcionan menor toxicidad.

- Se observó como a medida que aumenta la concentración del contaminante lo hace la toxicidad de forma no lineal, variando en un rango de entre el 20 y el 32% de inhibición para unas concentraciones acotadas entre 0,01 y 100 mg/l de contaminante.



## **5. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] RUIZ MONTES, Antonio Miguel. “*Evaluación de la exposición a Bisfenol A en población infantil de la provincia de Granada, e identificación de factores asociados*”. Director: Nicolás Olea Serrano. Tesis doctoral. Universidad de Granada, Departamento de radiología y medicina física, Granada, 2010.
- [2] Staples, C.A.; Dorn, P.B.; Klecka, G.M.; O’Block S.T. y Harris, L.R. 1998. “*A review of the environmental fate, effects and exposures of bisphenol A*”, *Chemosphere*, 36, 2149-2173.
- [3] Chiang, K; Lim, T.M.; Tsen, L. y Lee C.C. 2004. “*Photocatalytic degradation and mineralization of Bisphenol A by TiO<sub>2</sub> and platinumized TiO<sub>2</sub>*”, *Applied Catalysis A: General*, 261, 225-237.
- [4] Torres, R.A.; Sarantakos, G.; Combet, E.; Pétrier, C y Pulgarin, C. 2008. “*Sequential helio-photo-Fenton and sonication processes for the treatment of bisphenol A*”, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199, 197-203.
- [5] [http://www.aesan.msc.es/AESAN/web/cadena\\_alimentaria/subdetalle/BisfenolA.shtml](http://www.aesan.msc.es/AESAN/web/cadena_alimentaria/subdetalle/BisfenolA.shtml) [Visitado 10/07/13]
- [6] [www.ehu.es](http://www.ehu.es) [Visitado 10/07/13]
- [7] Chemical Week (2005) Product Focus: Bisphenol A. Chemical Week, October 26, 2005.
- [8] Bisphenol A Action Plan. U.S. Environmental Protection Agency, 2010.
- [9] Fürhacker, M.; Scharf, S.; Weber, H. 1999. “*Bisphenol A: emissions from point sources*”. 2000. *Chemosphere* 41 751-756.

- [10] Crain, D. Andrew., Eriksen, Marcus., Iguche, Taisen., et al. 2007. "*An ecological assessment of Bisphenol-A: Evidence from comparative biology*". *Toxicology*, 24, 225-239.
- [11] Rudel R.A, Camann D.E, Spengler J.D, Kom L.R, Brody J.G. 2003. "*Phthalates alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust*". *Environ Sci Technol* 37:4543-4555.
- [12] Kawagoshi Y., Fujita Y., Kishi I., Fukunaga I., 2003. "*Estrogenic chemicals and estrogenic activity in leachate from municipal waste landfill determined by yeast two-hybrid assay*". *J Environ Monit* 5:269-274.
- [13] Coors A., Jones P.D., Giesy J.P., Ratte H.T., 2003. "*Removal of estrogenic activity from municipal waste landfill leachate assessed with a bioassay based on reporter gene expression*". *Environ Sci Technol* 37:3430-3434.
- [14] Kuch H.M., Ballschmiter K., 2001. "*Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCl)-MS in the pictogram per liter range*". *Environ Sci Technol* 35:3201-3206.
- [15] Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., 2002. "*Pharmaceuticals, hormones, and other wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance*". *Environ Sci Technol* 36:1202-1211.
- [16] Aguayo S., Munoz M.J., de la Torre A., Roset J., de la Peña E., Carballo M., 2004. "*Identification of organic compounds and ecotoxicological assessment of sewage treatment plants (STP) effluents*". *Sci Total Environ* 328(1-3):69-81.

- [17] Vinggaard A.M., Comer W., Lund K.H., Bolz U., Petersen J.H., 2000. *"Identification and quantification of estrogenic compounds in recycled and virgin paper for household use as determinate by an in vitro yeast estrogen screen and chemical analysis"*. Chem Res Toxicol 13:1214-1222.
- [18] [www.bisphenol-a.org](http://www.bisphenol-a.org) [Visitado 12/07/13]
- [19] Cao X.I., Corriveau J., Popovic S., Clement G., Beraldin F., Dufrense G., 2009. *"Bisphenol A in baby food products in glass jars with metal lids from Canadian markets"*. J Agric Food Chem 57(12):5345-5351.
- [20] Kang, J. H., Kondo, F., y Katayama, Y. 2006. *"Human exposure to bisphenol A"*. Toxicology, 226, 79–89.
- [21] Beronius, Anna; Rudén, Christina; Hakansson, Helen; Hanberg, Annika. 2010. *"Risk to all or none? A comparative analysis of controversies in the health risk assessment of Bisphenol A"*. Reproductive toxicology 29 132-146.
- [22] Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. Ministerio de empleo y seguridad social. 2012. ISBN:978-84-7425-801-1.
- [23] Wiszniowski, J., Robert, D., Surmaez-Gorska, K., Miksch, K., Weber, J.V. 2006. *'Landfill leachate treatment methods: A review'*. Environmental Chemistry Letters, 4, 51-61.
- [24] Martin Deulofeu, J.M. 2003. *'Tratamientos de Aguas'*. Stenco. Segunda edición. 405-408.

- [25] ALONSO SOLANA, Elia. “*Evaluación de la biodegradabilidad de lixiviados de vertedero pretratados mediante el proceso foto-fenton*”. Director: Maria José Rivero .Trabajo fin de carrera. Universidad de Cantabria, Departamento de ingeniería química y química inorgánica, Cantabria, 2008.
- [26] Renou, S.; Givaudan, J.G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F. y Molulin, P. 2008. “*Landfill leachate treatment: Review and opportunity*”. J. of Harardous Materials, 150,468-493.
- [27] Yusuf, Mudi K.; Shehu, Muhammad S. 2013. “*Kinetic modeling and equilibrium studies of selected endocrine disrupting chemicals on to low cost adsorbent*”. Advances in Applied Science Research. 4(2):331-341
- [28] Tchobanoglous, G. y Burton, f.L. 1995. “*Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, reutilización y vertido*”. Tercera edición. Madrid: McGraw-Hill.
- [29] Kurniawan, T.A., Lo, W-H., Chan, G. 2006. ‘*Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*’. Journal of Hazardous Materials B129, 80-100, (2006).
- [30] Blesa, Miguel A. “*Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*”. 2004. Ministerio de educación y ciencia. Editorial: CIEMAT.
- [31] ALONSO SOLANA, Elia. “*Contribución al tratamiento de lixiviados de vertedero de residuos sólidos urbanos mediante procesos de oxidación avanzada*”. Director: Maria José Rivero y Raquel Ibáñez .Tesis doctoral. Universidad de Cantabria, Departamento de ingeniería química y química inorgánica, Cantabria, 2013.

- [32] Anglada, A., Urtiaga, A., y Ortiz, I. 2009. “*Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals an review of applications*”. Journal Chemistry Technology and Biotechnology, 84,1747–1755.
- [33] Comninellis, C., Chen, G. 2010 “*Electrochemistry for the environment. Springer*”. Nueva York. Capítulo 1: Kapalka, A., Fóti, G. Comninellis, C. Basic Principles of the Electrochemical Mineralization.
- [34] Sarria V., Parra, S., Adler, N., Peringer, P., Benites, N., y Pulgarin, C. 2002. “*Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds*”. Catalysis Today, 76, 301-315.
- [35] Real Academia Española (2001). Biodegradable. En Diccionario de la lengua española (22<sup>a</sup> ed.). Recuperado de <http://buscon.rae.es/drae/srv/search?val=biodegradable>
- [36] Vázquez, G., Beltrán, R., “*Pruebas normalizadas para la evaluación de la biodegradabilidad de sustancias químicas*”. 2004. Interciencia, 29 (10), 568-573.
- [37] Oller, I. “*Integración de procesos de oxidación avanzada con otros métodos de tratamiento de aguas. Estudio de la toxicidad y la biodegradabilidad en aguas contaminadas*”. 2007. Curso sobre “Aplicaciones medioambientales de la energía solar”. CIEMAT.
- [38] Castro, S., Espínola, J.C., Míguez, D., Viana, F., “*Los bioensayo como herramienta de evaluación de la toxicidad de los efluentes industriales en Uruguay*”. 2002. Universidad de la Plata, Uruguay.

- [39] Chen, Jianhua; Huang, Xia; Lee Duujong. 2008. "*Bisphenol A removal by membrane a bioreactor*". *Process Biochemistry* 43 451–456.
- [40] Clara, M; Strenn, B; Gans, O; Matínez, E; Kreuzinger, N; Kroiss, H. 2005. "*Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants*". *Water Research* 39 4797–4807.
- [41] Danzl, E.; Sei, K.; Soda, S.; Ike, M.; Fujita, M. 2009. "*Biodegradation of bisphenol A, bisphenol F and bisphenol S in seawater*". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6 (4), pp. 1472-1484.
- [42] Dorn P.B.; C.S. Chou; J.J. Getempo. 1987. "*Degradation of Bisphenol A in Natural Waters. Chemosphere*" 16(7): 1501-1507.
- [43] Dow Chemical Company. 1984a. "*Untitled study report submitted to the U.S*". Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- [44] Dow Chemical Company. 1984b. "*Bisphenol A Biochemical Oxygen Demand*". Study report submitted to the U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- [45] Furun; Boqing L. L; Zheyong S.; Zheng L.; Yayan Y.; Yurong X.. 1990. "*Treatment of wastewater containing Bisphenol A*". *Water Treatment*. 5: 105- 124.
- [46] Goodwin, P.A.; R J. West. 1997. "*Evaluation of the ready biodegradability of Bisphenol-A using the OECD Method 301F: manometric respirometry Test (22±1°C)*". Sponsored by the Society of the Plastics Industry, Inc., Washington, DC.

- [47] Alexander, Howard D.; Dill, Dennis C.; Smith, Ladd W.; Guiney, Patrick D.; Dorn, Philip. 1988. "*Bisphenol A: Acute aquatic toxicity*". Environmental Toxicology and Chemistry. Vol 7, pp 19-26.
- [48] Ike, M.; Chen, M.Y.; Danzl, E.; Sei, K.; Fujita, M. 2006. "*Biodegradation of a variety of bisphenols under aerobic and anaerobic conditions*". Water Science and Technology, 53 (6), pp. 153-159.
- [49] Kang, J. H.; Kondo, F. 2002. "*Bisphenol A degradation by bacteria isolated from river water*". Arch.Environ.Contam.Toxicol. 43, 265-269.
- [50] Matsui, S.; Murakami, T.; Sasaki, T.; Hirose Y.; Iguma, Y. 1975. "*Activated sludge degradability of organic substances in the wastewater of the Kashima petroleum and petrochemical industrial complex in Japan*". Progress in Water Technology. 7(3/4): 645-659.
- [51] Matsui, S., Okawa, Y.; Ota. R.1988. "*Experience of 16 years' operation and maintenance of the Fukashiba industrial wastewater treatment plant of the Kashima petrochemical Complex - II. Biodegradation of 37 organic substances and 28 process wastewaters*". Water Sci Tech. 2(10):201-210.
- [52] Mobil Oil Corporation. 1993. "*Aerobic biodegradations study of 4,4-isopropylidenediphenol (CAS 80- 05-7)*". Document No. 86-930000306. Report by Mobil Oil Corporation (USA) to the U.S. Environmental Protection Agency, Office of toxic substances, Washington, DC.
- [53] Shell development Co. 1984. "*Shell's deer park Texas effluent treatment system*". OTSO509970. Report to the U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.



- [54] Stasinakis, Athanasios S.; Petalas, Anastasios V.; Mamais, Daniel; Thormaidis, Nikolaos S. 2008. "Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals". *Bioresource Technology* 99 (2008) 3458–3467.
- [55] Stone, CM; Watkinson, RJ. 1983. "*Diphenylol propane: an assessment of ready biodegradability*". Report SBGR.83.425, Sittingbourne research centre, Kent, England.
- [56] Turner, S.J.; Watkinson, RJ. 1986. "*Diphenylol propane: an assessment of inherent biodegradability*". Shell Group Research Report. SBGR.86.161, Sittingbourne research centre, Kent, England.
- [57] Boonyaron, Varinthorn; Chiemchaisri, Chart; Chiemchaisri, Wilai; Theeparaksapan, Suthida; Yamamoto, Kazuo. 2012. "*Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate*". *Bioresource Technology* 113 174–180.
- [58] Rodriguez, E.M.; Fernández, G.; Klamerth, N; Maldonado, M.I.; Álvarez, P.M.; Malato, S. 2010. "*Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of Bisphenol A in water*". *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, 228-237.
- [59] Torres, R.A.; Abdelmalek, F.; Combet, E.; Pétrier, C.; Pulgarin, C. 2007. "*A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters*". *J. of Hazardous Materials*, 146, 546-551.
- [60] Young, Tessoro; Geng, Make; Lin, Lin; Thagard, Selma Mededovic. 2013. "*Oxidative Degradation of Bisphenol A: A Comparison Between Fenton Reagent, UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ultrasound*". *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, Volume 16, Number 1, pp. 89-101(13)

- [61] Huang, Wenyu; Brigante, Marcello; Wu, Feng; Hanna, Khalil; Mailhot, Gilles. 2013. "*Effect of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid on Fenton and photo-Fenton processes using goethite as an iron source: optimization of parameters for bisphenol A degradation*". Environmental Science and Pollution Research, Volume 20, Issue 1, pp 39-50.
- [62] Katsumata, Hideyuki; Kawabe, Shinsuke; Kaneco, Satoshi; Suzuki, Tohru; Ohta, Kiyohisa. 2004. "*Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction*". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Volume 162, Issues 2-3, pp 297-305.
- [63] Tanaka, Shunitz; Kawai, Masayuki; Nakata, Yosuke; Terashima, Motoki; Kuramitz, Hideki; Fukushima, Masami. 2003. "*Degradation of Bisphenol A by photo-fenton processes*". Toxicological & Environmental Chemistry. Volume 85, Issue 4-6.
- [64] Govindaraj, M.; Rathinam, R.; Sukumar, C.; Uthayasankar, M.; Pattabhi, S. 2013. "*Electrochemical oxidation of bisphenol-A from aqueous solution using graphite electrodes*". Environ Technol. 34(1-4):503-11.
- [65] Gözmen, Belgin; Oturan, Mehmet; Oturan, Nihal; Erbatur, Oktay. 2003. "*Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent*". Environmental science & technology. vol. 37, n°16, pp. 3716-3723.
- [66] Kuramitz, Hideki; Matsushita, Minako; Tanaka, Shunitz. 2004. "*Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode*". Water Research. Volume 38, Issue 9, pp 2331–2338.

- [67] Tanaka, S.; Nakata, Y.; Kimura, T.; Yustiawati; Kawasaki, M.; Kuramitz, H. 2002. "*Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO<sub>2</sub>/Ti anodes*". Journal of Applied Electrochemistry. Volume 32, Issue 2, pp 197-201.
- [68] Chiang, Ken; Lim, Tuti M.; Tsen, Leslie; Lee, Chee Chow. 2004. "*Photocatalytic degradation and mineralization of Bisphenol A by TiO<sub>2</sub> and platinez TiO<sub>2</sub>*". Applied catalysis A: General. Volume 261, Issue 2, pp 225-237.
- [69] Nomiya, K.; Tanizaki, T.; Koga, T.; Arizono, K.; Shinoara, R. 2007. "*Oxidative degradation of BPA usin TiO<sub>2</sub> in wáter, and transition of estrogenic activity in the degradation pathways*". Environ Contam Toxicol. 52(1): 8-15.
- [70] Ohko, Y.; Ando, I.; Niwa, C.; Tatsuma, T.; Yamamura, T.; Nakashima, T.; Kubota, Y.; Fujichima, A. 2001. "*Degradation of Bisphenol A in wáter by TiO<sub>2</sub> photocatalyst*". Environ Sci Technol. 35(11):2365-8.
- [71] Wang, R.; Ren, D.; Xia, S.; Zhang, Y.; Zhao, J. 2009. "*Photocatalytic degradation of Bisphenol A (BPA) using immobilized TiO<sub>2</sub> and UV illumination in a horizontal circulating bed photocatalytic reactor (HCBPR)*". J Hazard Mater. 169(1-3):923-32.
- [72] Zacharakis, Andrea; Chatzisyneon; Binas, Vassilios; Frontistis, Zacharias; Venieri, Danae; Mantzavinos, Dionissios. 2013. "*Solar photocatalytic degradation of Bisphenol A on immobilized ZnO or TiO<sub>2</sub>*". International Journal of Photoenergy. Volume 2013, ID 570587, 9 páginas.
- [73] Natarajan, T., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H., Tayade, R. 2011. "*Study on UV-LED/TiO<sub>2</sub> process for degradation of Rhodamine B dye*". Chemical Engineering Journal, 169: 126-134

- [74] RUIZ SALMÓN, Israel. “*Degradación de bisfenol A en agua mediante fotocatalisis con dióxido de titanio*”. Director: Maria José Rivero. Trabajo fin de carrera. Universidad de Cantabria, Departamento de ingeniería química y química inorgánica, Cantabria, 2013.
- [75] Total Suspended Solids. 2012. Standard Methods for Examination os Water and Wastewater, 22<sup>th</sup> edition, APHA-AWWA-WEF.
- [76] Zhang, H., Choi H. J., y Huang, C. 2005. “*Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate*”. Journal of Hazardous Materials, B125, 166–174.
- [77] CUETO CIPITRIA, Ruben. “*Estudio de la degradación y mineralización de bisfenol A (BPA) mediante proceso de oxidación fenton*”. Director: Maria José Rivero. Trabajo fin de carrera. Universidad de Cantabria, Departamento de ingeniería química y química inorgánica, Cantabria, 2012.
- [78] GARCÍA, J. “*Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal*”. 2007. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona.
- [79] Lopes de Morais, Josmaria., Peralta Zamora, Patricio. 2005. “*Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates*”. Journal of Hazardous Materials B123 181–186.

- [80] Hermosilla, D, Cortijo, M., y Huang, C. P. 2009. “*Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes*”. Science of the Total Environment, 407, 3473–3481.
- [81] Chen, Jianhua; Huang, Xia, Lee, Duujong, 2008. “*Bisphenol A removal by a membrane bioreactor*”. Process Biochemistry 43 451–456.
- [82] Boonyaroj, Varinthorn; Chiemchaisri, Chart; Chiemchaisri, Wilai; Theeparaksapan, Suthida; Yamamoto, Kazuo. 2012. “*Toxic organic micro pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate*”. Bioresource Technology 113 174–180.
- [83] Lopez A., Pagano M., Volpe A., y Di Pinto, A. C. 2004. “*Fenton´s pre- treatment of mature landfill leachate*”. Chemosphere, 54, 1005-1010.
- [84] Farré, M. J., Franch, M. I., Ayllónn, J. A., Peral, J., y Domènech, X 2007. “*Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation*”. Desalination, 211(1-3), 22-33.
- [85] Ruza Rodríguez, Javier; Bordas Martínez, Miguel Ángel; Espinosa Expósito, Gemma; Puig Infante, Alejandra y Danés Castro, Cristina. 2007. “*Manual para la gestión de vertidos*”. Ministerio de Medio Ambiente. ISBN: 978-84-8320-403-0.