

PROYECTO FIN DE CARRERA



ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE SUSTANCIAS PELIGROSAS PRESENTES EN AGUAS DE SALIDA DE EDAR MEDIANTE TRATAMIENTO FENTON

Autor: Diego Fortea Gorraiz

Directora: Judith Sarasa Alonso

Ingeniería Química



Departamento de Ingeniería Química y
Tecnologías del Medio Ambiente



Centro Politécnico Superior

Universidad de Zaragoza

Junio 2010

Agradecimientos:

- A la Secretaría de Estado de Universidad e Investigación del Ministerio de Ciencia e Innovación, a la Diputación General de Aragón y a la Fundación Caixa Catalunya por la financiación de esta investigación a través del proyecto "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008-01876/TECNO)".
- A todos mis compañeros de laboratorio durante todos estos meses por su ayuda, colaboración y buenos momentos juntos. Ha sido un placer trabajar con todos vosotros.
- A Andrea, Isabel y Tamara muy en especial por sus consejos, explicaciones, paciencia y disponibilidad desde las dudas de los primeros días hasta las de los últimos. Muchas gracias.
- A la gente del Departamento que me han ayudado en lo posible. A Rosa Mosteo por su colaboración y a Rocío Murillo por la ayuda en los últimos días de trabajo.
- A Nati por ayudarme desde el primer día en todas las dudas que iban surgiendo y en las que no también. Gracias.
- A mi directora de proyecto Judith Sarasa. Por prestar siempre atención e interés en el trabajo diario y por hacerme partícipe de las decisiones que se iban tomando. Por tu constancia en los momentos donde más trabajo había.
- A todas las personas que me han acompañado en estos años en Zaragoza. Compañeros de clase y amigos.
- Y por último, a mi familia y sobretodo, a mis padres y hermana sin los que todo esto no hubiera sido posible.

Muchas gracias a todos.

“Estudio de la degradación de sustancias peligrosas presentes en aguas de salida de EDAR mediante tratamiento Fenton”.

RESUMEN

El aumento del consumo de agua ha convertido ésta en un recurso frágil y escaso. La reutilización de las aguas residuales urbanas presenta una clara alternativa para afrontar los problemas de escasez de recursos hídricos. Las aguas regeneradas son las aguas residuales urbanas depuradas en EDAR (Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales), sometidas a un proceso de tratamiento complementario para adecuar su calidad al uso al que vayan destinadas. Deben cumplir además con la legislación vigente por medio del RD 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

Actualmente se está estudiando sobre los procesos de oxidación avanzada (POAs), que se basan en la generación de radicales hidroxilo capaces de mineralizar los contaminantes. Uno de ellos, el proceso Fenton, es objeto de estudio en este proyecto. En la oxidación de compuestos orgánicos mediante procesos Fenton se mantienen en disolución el efluente residual y los reactivos (peróxido de hidrógeno y sal de hierro) durante un tiempo determinado para completar la reacción, que se lleva a cabo normalmente en medio ligeramente ácido.

Los objetivos de este proyecto son caracterizar el agua de salida de una EDAR municipal real para determinar las sustancias peligrosas que comúnmente se encuentran, recopilar información bibliográfica de las sustancias peligrosas habitualmente encontradas en efluentes EDAR, obtener las condiciones óptimas de aplicación del tratamiento Fenton y aplicarlo para estudiar la degradación de sustancias peligrosas.

Una vez caracterizada el agua de cinco EDAR municipales reales y recopilado información bibliográfica sobre las sustancias peligrosas que comúnmente se encuentran en aguas de salida de EDAR, se determinó que las sustancias más representativas eran cloroformo, 4-t-octilfenol y plaguicidas.

Otro de los principales objetivos fue aplicar un tratamiento Fenton a aguas de salida de EDAR urbana para eliminar las sustancias peligrosas que pueda contener. En primer lugar, se optimizó el proceso foto-Fenton en una cámara solar partiendo de determinadas concentraciones de catalizador de hierro y peróxido de hidrógeno sobre una muestra sintética obtenida en el laboratorio en una planta piloto de lodos activos con recirculación que reproduce de manera adecuada la composición de aguas reales de salida de depuradora. Las condiciones óptimas en cámara solar fueron 2 mg/l de catalizador de hierro, 25 mg/l de peróxido de hidrógeno, pH=3 y 60 minutos de tratamiento.

El tratamiento óptimo, se aplicó sobre una muestra sintética fortificada con las sustancias peligrosas más representativas encontradas. Se determinó que el porcentaje de eliminación de cloroformo y 4-t-octilfenol fue de 38 y 90% respectivamente. Entre los plaguicidas estudiados, se observaron distintos comportamientos. Para el isoproturon, dimetoato y 3,4-dicloroanilina se observaron porcentajes de eliminación del 73, 54 y 42% respectivamente. Otro segundo grupo de plaguicidas fue menos degradado: terbutrina, simazina y clorpirifos con 20, 11 y 4% respectivamente. Por otro lado, clorfenvinfos, metolacoloro, prometon y terbutilazina no se degradaron durante el proceso. Se estimó que este tratamiento supone unos costes de operación únicamente por la adición de reactivos propios del tratamiento Fenton de 0,02 €/m³ y por la acondicionación de pH 7,13 €/m³.

ÍNDICE

1.- Introducción y objetivos	3
2.- Caracterización del efluente de una EDAR municipal basada en lechos biológicos y un sistema de lagunaje	7
2.1.- Descripción de la planta	7
2.2.- Caracterización del agua de salida de la EDAR	9
2.2.1.- Toma de muestras	9
2.2.2.- Metodología analítica	9
2.2.2.1.- Parámetros físico-químicos y metales	9
2.2.2.2.- Compuestos orgánicos	10
2.2.2.3.- Parámetros microbiológicos	11
2.2.3.- Resultados analíticos	12
2.2.3.1.- Parámetros físico-químicos y metales	12
2.2.3.2.- Compuestos orgánicos	14
2.2.3.3.- Parámetros microbiológicos	17
3.- Principios teóricos del tratamiento Fenton	19
3.1.- Introducción: los procesos de oxidación avanzada (POAs)	19
3.2.- Tratamiento Fenton	20
3.3.- Tratamiento foto-Fenton	21
3.4.- Variables que influyen en el proceso Fenton	22
3.5.- Ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton	23
4.- Procedimiento experimental	25
4.1.- Obtención de la muestra sintética	25
4.1.1.- Instalación de la planta piloto	25
4.1.2.- Preparación de la muestra sintética	26
4.1.3.- Fortificación de las muestras	26
4.2.- Caracterización de la muestras sintética	28
4.3.- Análisis de sustancias peligrosas	28
4.4.- Análisis de toxicidad	29
4.5.- Aplicación de los tratamientos Fenton	29
5.- Resultados e interpretación	33
5.1.- Aplicación del tratamiento foto-Fenton en cámara solar	33
5.1.1.- Experimentos preliminares	33
5.1.2.- Optimización del tratamiento	34
5.2.- Estudio de la influencia de la luz	37
5.3.- Aplicación del tratamiento sobre muestra fortificada	38
5.4.- Análisis de costes	39
6.- Conclusiones	41
7.- Bibliografía	43
8.- Anexos	49

1.- Introducción y objetivos

El aumento del consumo de agua desproporcionado frente al de población, ha llevado a que en algunos lugares el agua haya llegado a ser un recurso frágil y escaso. El desarrollo económico implica la necesidad de utilizar nuevos recursos hídricos para poder llevar a cabo actividades agrícolas e industriales así como para satisfacer la demanda para actividades domésticas, turísticas y de ocio. Es aquí donde el aprovechamiento o reutilización de las aguas residuales urbanas presenta una clara alternativa para afrontar los problemas de escasez de recursos hídricos.

Las aguas de salida de una Estación Depuradora de aguas residuales (EDAR), deben cumplir con las especificaciones marcadas en la Directiva 91/271/CEE (D.O.C.E., 1991). Antes de su reutilización deben someterse a un tratamiento complementario en las llamadas Estaciones Regeneradoras de aguas residuales (ERAR), ya que en ellas todavía existen sustancias que pueden ser contaminantes. En la figura 1.1 se presenta un esquema del tratamiento que debe seguir el agua.

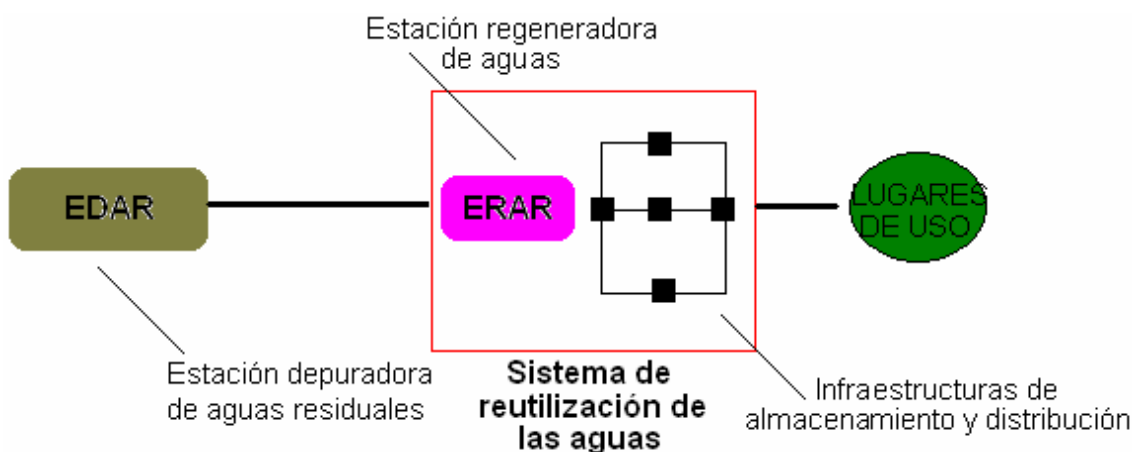


FIGURA 1.1: Esquema general de aguas depuradas y regeneradas.

La composición de las aguas de salida de EDAR depende fundamentalmente de los aportes industriales al vertido urbano y del tratamiento al que hayan sido sometidas en la EDAR correspondiente. Pese a todo, se caracterizan por la presencia de una gran variedad de gérmenes patógenos, presencia de materia orgánica (con una DBO₅ máxima de 25 mg/l y una DQO máxima de 125 mg/l según la legislación), la presencia de sólidos en suspensión (en concentraciones de hasta 60 mg/l), elevada turbidez, presencia de contaminantes inorgánicos como cloruros, nitrógeno y fósforo y, en algunos casos, metales pesados.

Dentro de la materia orgánica presente se distingue la materia orgánica no peligrosa, formada principalmente por sustancias no tóxicas como ácidos carboxílicos, ésteres, proteínas, etc. Su origen es una mala depuración, bien porque no hayan sido degradadas por ser refractarias o porque no se hayan alcanzado rendimientos de depuración del 100%. El resto de materia orgánica puede ser peligrosa, es decir, sustancias persistentes que no han sido eliminadas en el tratamiento de depuración. Si bien están presentes en muy bajas concentraciones, pueden resultar en un problema ambiental y sanitario. Se trata de productos farmacéuticos, productos de limpieza y cuidado personal, pesticidas, etc. Muchos de ellos presentan características tóxicas, cancerígenas, mutagénicas, teratogénicas y bioacumulables, incluso comportándose como disruptores endocrinos formando parte de un gran grupo de contaminantes diversos denominados "contaminantes emergentes" (Hernando et al., 2006).

En España, la reutilización de aguas de salida de EDAR está regulada por el RD 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas de depuradas (B.O.E., 2007). Para dar cumplimiento al RD 1620/2007, se precisa un tratamiento de regeneración del agua que elimine la materia en suspensión, la turbidez, las sustancias peligrosas y que, además, desinfecte el agua. Dependiendo del uso al que vaya a ser destinada el agua regenerada, se tienen en cuenta los criterios de calidad existentes en el RD 1620/2007 y otros recogidos en materias específicas como la Directiva 2006/118/CE (D.O.C.E., 2006) , relativa a la protección de aguas subterráneas si el agua se destina a uso ambiental. Esta norma incluye Normas de Calidad Ambiental relativas a nitratos, salinidad, plaguicidas, metales o metaloides, tricloroetileno, tetracloroetileno y otras sustancias peligrosas. Con el mismo objetivo, el RD 995/2000 (B.O.E., 2000), fija objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y la Directiva Marco del Agua, en su Decisión 2455/2001, establece la relación de sustancias Peligrosas Prioritarias de la Unión Europea (D.O.C.E., 2001). En ella se limita su vertido a aguas superficiales y subterráneas.

El principal factor de riesgo que acompaña a la reutilización del agua es la exposición del hombre a agentes biológicos (Moreno et al., 1998). Estos microorganismos causan enfermedades de origen hídrico que generan altos porcentajes de morbilidad en la población. Esto hace que sea imprescindible un control microbiológico del agua para que ésta no suponga un riesgo sanitario.

Diseñar un tratamiento de regeneración no es nada fácil ya que hay que tener en cuenta criterios sanitarios y, además, económicos. Debe garantizarse la salubridad del agua tratada a costes asequibles para su posible utilización en la realidad. Entre las tecnologías actualmente aplicadas en la regeneración de aguas depuradas se encuentra la precipitación química, procesos de membrana, cloración, oxidación, filtración, adsorción con carbón activo (Hassani, 2007), irradiación UV (Bourrouet et al., 2001; Mujeriego, 1990), intercambio iónico, lagunajes, humedales y otros sistemas biológicos. De todos estos, la línea más utilizada consiste en una etapa física de decantación, una filtración con arena y una posterior desinfección por cloración.

Estos procesos no eliminan gran parte de los contaminantes peligrosos presentes y el grado de desinfección depende fundamentalmente de la cantidad de otro tipo de materia orgánica y de la materia en suspensión presente (Lanao et al., 2007a, b; Ibarz et al., 2007a, b, c; Miguel et al., 2007a, b). Además, la aplicación de cloro o derivados no es recomendable por la reacción entre éste y la materia orgánica, generándose subproductos organohalogenados como los trihalometanos (THMs) y los ácidos halogenados (tricloroacético y percloracético) (Bueno et al., 1997), sustancias consideradas como peligrosas por la legislación vigente.

Con este fin, actualmente se está estudiando para tratar estos contaminantes la eficiencia de los denominados procesos de oxidación avanzada (POAs), que se basan en la generación de radicales hidroxilo capaces de mineralizar los contaminantes. Uno de ellos, el proceso Fenton, es objeto de estudio en este proyecto. En la oxidación de compuestos orgánicos mediante procesos Fenton, se mantienen en disolución el efluente residual y los reactivos (peróxido de hidrógeno y sal de hierro) durante un tiempo determinado para completar la reacción, que se lleva a cabo normalmente en medio ligeramente ácido.

Este proyecto ha sido realizado dentro del grupo de investigación Calidad y Tratamiento de Aguas perteneciente al IUCA (Instituto Universitario de Ciencias Ambientales) de la Universidad de Zaragoza en colaboración con NILSA. Forma parte del Proyecto “Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008/-001876/TECNO)” cofinanciado por el Ministerio de Ciencia e Innovación y Convenio DGA-Caixa.

Por tanto, los objetivos de este proyecto son:

- Caracterizar el agua de salida de una EDAR municipal real para determinar las sustancias peligrosas que comúnmente se encuentran.
- Recopilar información bibliográfica de las sustancias peligrosas habitualmente encontradas en efluentes de EDAR.
- Obtener condiciones óptimas de aplicación del tratamiento Fenton.
- Estudiar la degradación de sustancias peligrosas al aplicar el método Fenton en condiciones óptimas.
- Definir el tratamiento más adecuado y estimar sus costes.

La memoria de este proyecto se ha estructurado en siete capítulos y anexos:

- Capítulo 1: Introducción y objetivos.
- Capítulo 2: Caracterización del efluente de una EDAR municipal basada en lechos biológicos y un sistema de lagunaje.
- Capítulo 3: Principios teóricos del tratamiento Fenton.
- Capítulo 4: Procedimiento experimental.
- Capítulo 5: Resultados e interpretación.
- Capítulo 6: Conclusiones.
- Capítulo 7: Bibliografía.
- Anexos I: Metodología analítica
- Anexo II: Resultados de parásitos de la EDAR municipal estudiada
- Anexo III: Características de las sustancias peligrosas seleccionadas
- Anexo IV: Características técnicas de la cámara solar
- Anexo V: Resultados de los ensayos de tratamiento Fenton

2.- Caracterización del efluente de una EDAR municipal basada en lechos biológicos y un sistema de lagunaje

Uno de los objetivos del trabajo es conocer las características del agua de salida de una EDAR real. Para ello, se realizó el análisis y caracterización de un efluente secundario de una EDAR municipal situada en la Cuenca del Ebro basada en lechos biológicos y un sistema de lagunaje.

2.1.- Descripción de la planta

A continuación se exponen las principales características de la instalación y una fotografía sobre la misma (figura 2.1).



Figura 2.1: Planta depuradora objeto de estudio (Fuente: Google Earth, 2010)

La depuradora, situada junto a un municipio de 1.184 habitantes censados, que se corresponden con 3.453 habitantes equivalentes, presenta las siguientes caudales y cargas de diseño y tratamiento:

- Caudal de diseño: 308 m³/día
- Caudal tratado: 361 m³/día
- Carga de diseño: 110 kg DBO₅/día
- Carga de tratamiento: 149 kg DBO₅/día

La población correspondiente a esta EDAR cuenta con un polígono industrial donde, entre las industrias instaladas, destacan principalmente las de carpintería, talleres mecánicos, elaboración de conservas vegetales y bodegas vinícolas.

El esquema de tratamiento se presenta en la figura 2.2. Las aguas brutas que llegan a la planta pasan, en primer lugar, a través de un tamiz donde se eliminan los gruesos. Posteriormente, el agua pasa a un decantador primario para eliminar la materia en suspensión presente. Tras este tratamiento primario, las aguas entran al reactor biológico, el cual posee un lecho bacteriano mixto de piedra y plástico, donde se lleva a cabo el tratamiento biológico para reducir considerablemente la carga orgánica del agua.

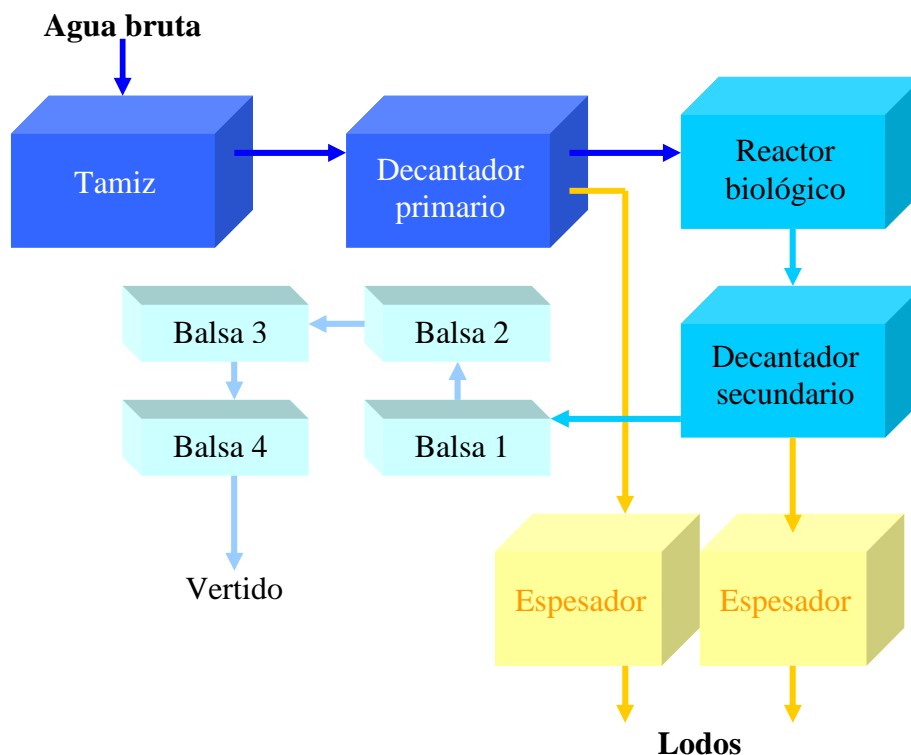


Figura 2.2: Diagrama de bloques de la EDAR municipal estudiada.

Tras este tratamiento, se afina la reducción de la materia en suspensión en un decantador secundario. Finalmente, se lleva a cabo un tratamiento terciario consistente en cuatro balsas (figura 2.3) donde durante 5-6 días de tiempo de residencia se degrada la materia orgánica todavía presente en las aguas; completándose el efecto desinfectante con la radiación solar.



Figura 2.3: Lagunas de la EDAR estudiada

En la planta existe también un tratamiento paralelo de los lodos obtenidos a lo largo del proceso, es decir, los procedentes del decantador primario y secundario. Estos lodos son espesados y trasladados posteriormente fuera de la planta para sus correspondientes usos.

2.2.- Caracterización del agua de salida de la EDAR

2.2.1.- Toma de muestras

Las muestras de agua fueron recogidas el 02/06/09 a las 12:45 a la salida del decantador secundario y en la balsa nº 4, antes de su vertido final (figura 2.4). Las muestras de la balsa fueron utilizadas para el análisis de parámetros físico-químicos, metales, compuestos orgánicos y parámetros microbiológicos mientras que las muestras tomadas en el decantador secundario fueron utilizadas únicamente para el análisis de parámetros microbiológicos. Las muestras tomadas en garrafas y frascos estériles se conservan a 4 °C y son trasladadas al laboratorio hasta su análisis.



Figura 2.4: Puntos de muestreo de la EDAR estudiada

2.2.2.- Metodología analítica

A continuación se muestra la metodología analítica empleada en el análisis de parámetros físico-químicos, metales, compuestos orgánicos y análisis microbiológico de las muestras tomadas de la EDAR municipal.

2.2.2.1.- Parámetros físico-químicos y metales

Las tablas 2.1 y 2.2 muestran la metodología utilizada en el análisis de los distintos parámetros físico-químicos y metales indicadores de contaminación respectivamente. Todos los métodos están basados en Normas UNE, ISO, EPA, ASTM y el "Standard Methods" (APHA, 2005).

Tabla 2.1: Metodología analítica de los parámetros físico-químicos analizados

PARÁMETRO	METODO	REFERENCIA	PARÁMETRO	METODO	REFERENCIA
pH (T)	SM 4500-H ⁺ -B	Standard Methods	CN ⁻	SM 4500-CN E	Standard Methods
Conductividad	7888:1985	UNE- EN ISO	Na ⁺ ,K ⁺	300.7	EPA
Turbidez	7027:1999	ISO	N Kjeldahl	5663/840	ISO
Carbono Orgánico Disuelto (COD)	SM 5310-B	Standard Methods	Aniones	4110-B 300.0	Standard Methods EPA

Tabla 2.1 (continuación): Metodología analítica de los parámetros físico-químicos analizados

PARÁMETRO	METODO	REFERENCIA	PARÁMETRO	METODO	REFERENCIA
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	410.4	EPA	Ca²⁺	SM 3500-Ca-B	Standard Methods
Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅)	SM 5210-B 5815-1989	Standard Methods ISO	Mg²⁺	MN EDTA, 3500 Mg-B	Standard Methods
Demanda de cloro	SM 2350-B	Standard Methods	NH₄⁺	Método Nessler ASTM	ASTM
Color	SM 2120	Standard Methods	P	SM 4500-P B,C,E	Standard Methods
O₂ disuelto	Método Winkler, SM 4500-O C	Standard Methods	Sólidos en suspensión	SM 2540-D	Standard Methods
		Alcalinidad	SM 2320B	Standard Methods	

Tabla 2.2: Metodología analítica de los metales analizados

PARÁMETRO	METODO	REFERENCIA
Hg	UNE-EN 13506:2002	UNE-EN
Metales (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn, Be, B, Co, Ag, Al, Mo, Sb, Sn, Sr, Tl, V, Ba, Li)	SM 3120 B 200.7 y 200.8 US EPA	Standard Methods EPA

2.2.2.2.- Compuestos orgánicos

En la tabla 2.3 se muestra la metodología analítica para la determinación de los compuestos orgánicos. El análisis GC/MS y HPLC/MS ha permitido la cuantificación de la mayor parte de compuestos volátiles y semivolátiles presentes. Sin embargo, en algunos casos, se realiza únicamente su identificación y no una cuantificación por no disponer de patrones de referencia. En la mayoría de los procedimientos de medida se considera la Norma ISO 5667-3:2003 para el tratamiento de las muestras antes de su análisis.

Tabla 2.3: Metodología analítica de los compuestos orgánicos analizados

PARÁMETRO	METODO	REFERENCIA	PARÁMETRO	METODO	REFERENCIA
Hidrocarburos	SM 5520 C SM 5520 F 418.1 USEPA	Standard Methods EPA	Plaguicidas	525.2 US EPA	EPA
PCBs	EPA 3550 EPA 3665 600/8-90/004 US EPA	EPA	Detergentes (catiónicos, aniónicos y no-iónicos)	625 EPA SM 5540 C ISO 7875/1- 1984	EPA ISO (Barco et al, 2003)
Orgánicos Volátiles	624 y 524 EPA SM 6200	EPA Standard Methods	Semivolátiles	625 EPA Análisis GC/MS con SM 6410	EPA
		PAHs, Nonilfenoles	SM 6440B 550 US EPA	Standard Methods	

2.2.2.3.- Parámetros microbiológicos

Los parámetros bacteriológicos analizados en las muestras son *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Clostridium perfringens* (esporos), Bacterias anaerobias totales, Contaminación total, *Salmonella*, *Legionella*, parásitos como huevos de helmintos o cestodos, protozoos patógenos como *Giardia* o *Cryptosporidium* y amebas de vida libre como *Acanthamoeba sp.* En la tabla 2.4 se presentan los métodos utilizados en el análisis microbiológico de las muestras.

TABLA 2.4: Metodología analítica utilizada en el análisis de parámetros microbiológicos

PARÁMETRO	AGAR (Medio de cultivo)	MÉTODO
<i>Escherichia Coli</i> (UFC ¹ /100ml)	MacCokey	UNE EN ISO 9308-1:2000
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (UFC/100ml)	Cetrimida	EN ISO 12780
<i>Sstaphylococcus aureus</i> (UFC/100ml)	Manitol salado	-
Anaerobias totales (UFC/100ml)	SPS	-
<i>Legionella</i> (UFC/100ml)		
<i>Salmonella</i> (UFC/100ml)	XLD	
<i>Enterococcus faecalis</i> (UFC/100ml)	Slanetz&Bartley	UNE-EN ISO 7899-2
<i>Clostridium perfringens</i> (UFC/100ml)	SPS	UNE-EN 26461- 2

¹ Unidades Formadoras de Colonias

La metodología utilizada en el análisis de todos los parámetros se recoge de forma más extensa y detallada en el *Anexo I*.

2.2.3.- Resultados analíticos

2.2.3.1.- Parámetros físico-químicos y metales

A continuación, en las tablas 2.5 y 2.6 se muestran los resultados obtenidos en el análisis de parámetros físico-químicos y metales respectivamente, en el agua de salida de la EDAR estudiada.

Tabla 2.5: Resultados de parámetros físico-químicos analizados en el agua de salida de la EDAR estudiada

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Na ⁺	82.4 mg/L	CN ⁻	0.002 mg/L
K ⁺	16.3 mg/L	O ₂ disuelto	6.9 mg/L
Ca ²⁺	143 mg/L	P	7.8 mg/L
Mg ²⁺	26.5 mg/L	Sólidos en suspensión	4 mg/L
Alcalinidad	214 mgCaCO ₃ /L	NO ₃ ⁻	ND
N Kjeldahl	<5 mg/L	NO ₂ ⁻	1 mg/L
pH	7.39	PO ₄ ³⁻	7.20 mg/L
Temperatura	11.1°C	Cl ⁻	96.65 mg/L
Conductividad	1086 µS/cm	SO ₄ ²⁻	266.17 mg/L
Turbidez	1.74 NTU	Br ⁻	ND
COD	11.4 mgC/L	C ₂ O ₄ ²⁻	0.37 mg/L
DQO	77 mg/L	F ⁻	0.12 mg/L
NH ₄ ⁺	1.78 mg/L	ClO ₃ ⁻	ND
Color	68 PCU	Demanda de cloro	31 mg/L
DBO ₅	15.3 mg/L		

ND: no detectado

Tabla 2.6: Resultados de metales analizados en el agua de salida de la EDAR estudiada

<i>Metal</i>	<i>Concentración (mg/l)</i>	<i>Metal</i>	<i>Concentración (mg/l)</i>	<i>Metal</i>	<i>Concentración (mg/l)</i>
As	0.00131	Pb	0.0005	Mo	0.0005
Cd	<0.0001	Se	0.00027	Sb	<0.0005
Cr	<0.002	Zn	0.049	Sn	<0.0005
Cu	0.0041	Be	<0.0005	Sr	0.0005
Fe	0.046	B	0.105	Tl	<0.0001
Hg	<0.00007	Co	0.0005	V	0.00066
Mn	0.0179	Ag	<0.00025	Ba	0.0231
Ni	0.0042	Al	0.017	Li	0.0117

Se ha recopilado información bibliográfica de aguas de salida de EDAR para los parámetros físico-químicos pH, temperatura, conductividad, turbidez y sólidos en suspensión. Además, se han encontrado otros parámetros como la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Disuelto (COD) o la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅) para determinar la cantidad de materia orgánica presente en el agua.

Según la bibliografía consultada, el pH de estas aguas se mantiene entre 7-8 en la mayoría de los casos (Hassanli et al., 2009; Kalavrouziotis et al., 2009; Santos et al., 2009) y el resto de variables se encuentran en rangos distintos dependiendo del origen del agua tomada. En la tabla 2.7 se puede observar el rango de algunos parámetros de un agua tratada con un tratamiento biológico convencional de fangos activados (Folch et al., 2008).

TABLA 2.7: Valores bibliográficos de parámetros físico-químicos en aguas urbanas tratadas con fangos activados

PARÁMETRO	VALOR
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	1459 - 2207
Oxígeno disuelto (mg/L)	2,1 - 11,6
DQO (mg/L)	19 - 98
DBO₅ (mg/L)	5 - 31
SS (mg/L)	5,6 - 92,2
N-NH₄⁺ (mg/L)	< 0,25 - 5,33
COD (mg/L)	4,89 - 23,86
Turbidez (NTU)	3 - 54,2

Comparando los valores obtenidos en el análisis de parámetros físico-químicos en el agua de salida de la EDAR estudiada con los bibliográficos, los resultados obtenidos se encuentran dentro del mismo rango. Hay que destacar que tanto en el caso de sólidos en suspensión (4 mg/L) como en el de turbidez (1,74 NTU), los valores puntuales analizados en la EDAR municipal son menores que los rangos bibliográficos.

El resto de la contaminación química se debe a sustancias inorgánicas, principalmente metales como plomo, mercurio y cadmio (Muñoz et al., 2008) o cobre, cromo y zinc (Kalavrouziotis et al., 2007). También se detectan compuestos con arsénico, hierro y manganeso (Kalavrouziotis et al., 2007) y níquel (Muñoz et al., 2008). Los valores encontrados en bibliografía se presentan en la tabla 2.8.

TABLA 2.8: Concentraciones encontradas en bibliografía para metales detectados a la salida de EDAR

Metales	Pb	Hg	Cu	Cd	Cr	Zn	As	Fe	Mn	Ni
Concentraciones ($\mu\text{g/L}$)	1,00	<LD	2,73-36	<LD	1,25	109,76	0,62	102,89	84,54	0,42

< LD: inferior al límite de detección.

Otros parámetros son la dureza del agua (Folch et al., 2008; Hassanli et al., 2008; Kalavrouziotis et al., 2007), alcalinidad (Hassanli et al., 2008) y otros cationes y aniones como Na⁺, NO₃⁻, etc. (Hassanli et al., 2008; Kalavrouziotis et al., 2007). Los valores encontrados en bibliografía se presentan en la tabla 2.9.

TABLA 2.9: Concentraciones de cationes y aniones encontrados en bibliografía para aguas de salida de EDAR

Parámetro	Valores	Parámetro	Valores
Dureza: Ca (mg/L)	59,60 - 145,86	K⁺ (mg/L)	3,12 - 17,67
Dureza: Mg (mg/L)	21,63 - 38,25	Cl⁻ (mg/L)	221,52-290,36
Alcalinidad: HCO₃⁻ (mg/L)	592	NO₂⁻ (mg/L)	0,05
SO₄²⁻ (mmol/L)	1,46	NO₃⁻ (mg/L)	5,5
P (mg/L)	0,64	N (mg/L)	11,71
Ptot (mg/L)	10,76	Ntot (mg/L)	7,9
Na⁺ (mg/L)	169,05 - 304,67	NH₄⁺ (mg/L)	2,3

Comparando las concentraciones de metales recogidas en la bibliografía con los datos obtenidos en el análisis de la EDAR (tabla 2.6), todos los metales a excepción del Ni y As, están por debajo de los valores bibliográficos. Los cationes y aniones (tabla 2.5) están dentro o por debajo de los valores bibliográficos.

Según los resultados obtenidos y atendiendo a los criterios de calidad recogidos en el RD 1620/2007 para la reutilización de aguas residuales según sus usos, se va a analizar la situación del efluente de la EDAR estudiada en cuanto a los sólidos en suspensión y turbidez que presenta. En la tabla 2.11 se muestran los valores requeridos para cada uso extraídos del RD 1620/2007.

TABLA 2.11: Criterios de calidad requerida (Sólidos en suspensión y turbidez) del RD 1620/2007

USO DEL AGUA PREVISTO	Sólidos en suspensión (mg/l)	Turbidez (NTU)
1.- Usos urbanos		
Calidad 1.1: Residencial	10	2
Calidad 1.2 : Servicios	20	10
2.- Usos agrícolas		
Calidad 2.1	20	10
Calidad 2.2	35	No se fija límite
Calidad 2.3	35	No se fija límite
3.- Usos industriales		
Calidad 3.1	35	15
Calidad 3.2	5	1
4.- Usos recreativos		
Calidad 4.1	20	10
Calidad 4.2	35	No se fija límite
5.- Usos ambientales		
Calidad 5.1	35	No se fija límite
Calidad 5.2	10	2
Calidad 5.3	35	No se fija límite
Calidad 5.4	La calidad mínima requerida se estudiará caso por caso	

Como se ha expuesto, el efluente de la EDAR estudiada presenta 4 mg/L de sólidos en suspensión y 1,74 NTU de turbidez. Comparando estos valores con la tabla 2.11 se obtiene que esta agua cumpliría con todos los requerimientos, a excepción de la calidad 3.2 donde se superaría el valor de turbidez. Así pues, para el uso de esta agua de salida de depuradora en torres de refrigeración y condensadores evaporativos sería necesaria una regeneración de las aguas para adecuarlas a la calidad necesaria.

2.2.3.2.- Compuestos orgánicos

En las tablas 2.12 a 2.14 se muestran los resultados de los microcontaminantes orgánicos, detergentes y ácidos grasos, respectivamente, analizados en el agua de salida de la EDAR estudiada.

Tabla 2.12: Resultados de microcontaminantes orgánicos analizados en el agua de salida de la EDAR estudiada

Compuesto	Concentración (µg/L)	Compuesto	Concentración (µg/L)
hidrocarburos	55	2,2'-ditiobisbenzotiazol	<0.1
cloroformo	5	PCB087	<0.02
diclorometano	<5	PCB095	<0.02
1,1,1-tricloroetano	<5	PCB101	<0.02

Tabla 2.12 (continuación): Resultados de microcontaminantes orgánicos analizados en el agua de salida de la EDAR estudiada

Compuesto	Concentración (µg/L)	Compuesto	Concentración (µg/L)
tetraclorometano	<5	PCB105	<0.02
benceno	<5	PCB138	<0.02
1,2-dicloroetano	<5	PCB141	<0.02
tricloroetileno	<5	PCB149	<0.02
bromodichlorometano	<5	PCB153	<0.02
tolueno	<5	PCB170	<0.02
percloroetileno	<5	PCB174	<0.02
dibromoclorometano	<5	PCB180	<0.02
clorobenceno	<5	PCB187	<0.02
etilbenceno	<5	PCB194	<0.02
m,p-xileno	<5	3,4-dicloroanilina	<0.015
o-xileno	<5	Prometon	<0.015
estireno	<5	Terbutrina	<0.015
bromoforno	<5	Clorfenvinfos	0.024
isopropilbenceno	<5	Dimetoato	0.4
a-metilestireno	<5	Terbutilazina	1.31
1,3-diclorobenceno	<5	Metolacloro	<0.015
1,4-diclorobenceno	<5	Atrazina	<0.1
1,2-diclorobenceno	<5	Simazina	0.101
naftaleno	<0.02	Isoproturon	<0.015
acenaftileno	<0.02	Clorpirifos	<0.015
acenafteno	<0.02	1,3,5-triclorobenceno	<0.015
fluoreno	<0.02	1,2,3-triclorobenceno	<0.015
fenantreno	<0.02	Hexaclorobutadieno	<0.015
antraceno	<0.02	1,2,4-triclorobenceno	<0.015
carbazola	<0.02	4-isopropilaniлина	<0.015
fluoranteno	<0.02	Pentaclorobenceno	<0.015
fluoranteno	<0.02	Pentaclorobenceno	<0.015
pireno	<0.02	Molinato	<0.015
benzo(a)antraceno	<0.02	Desetilatrazina	<0.015
Criseno	<0.02	Trifluralina	<0.015
benzo(b)fluoranteno	<0.02	a-HCH	<0.015
benzo(k)fluoranteno	<0.02	Hexaclorobenceno	<0.015
benzo(a)pireno	<0.02	b-HCH	<0.015
dibenzo(ah)antraceno	<0.02	Propazina	<0.015
indeno(123-cd)pireno	<0.02	c-HCH	<0.015
benzo(ghi)perileno	<0.02	d-HCH	<0.015
1,2,3,5-tetraclorobenceno	<0.02	paration metil	<0.015
1,2,4,5-tetraclorobenceno	<0.02	Alacloro	<0.015
1,2,3,4-tetraclorobenceno	<0.02	Heptacloro	<0.015
benzotiazol	<0.1	Ametrina	<0.015
anilina	<0.1	Prometrina	<0.015
n-metilanilina	<0.1	Aldrin	<0.015
nitrobenceno	<0.1	paration etil	<0.015
n,n-dimetilanilina	<0.1	4,4'-diclorobenzofenona	<0.015
o-cloroanilina	<0.1	Isodrin	<0.015
p-cloroanilina	<0.1	heptacloro epoxi A	<0.015
m-cloroanilina	<0.1	heptacloro epoxi B	<0.015

Tabla 2.12 (continuación): Resultados de microcontaminantes orgánicos analizados en el agua de salida de la EDAR estudiada

Compuesto	Concentración (µg/L)	Compuesto	Concentración (µg/L)
m-cloronitrobeneno	<0.1	Diuron	<0.015
p-cloronitrobeneno	<0.1	a-endosulfan	<0.015
o-cloronitrobeneno	<0.1	Dieldrin	<0.015
ácido fosfoditioico	<0.1	pp'-DDE	<0.015
o,o,s-trimetil ester	<0.1	Endrin	<0.015
benceno isotiocianato	<0.1	pp'-DDD+op'-DDT	<0.015
2-metilbenzotiazol	<0.1	endosulfan sulfato	<0.015
3-metil-1,2-benzoisotiazol	<0.1	pp'-DDT	<0.015
2(3h)-benzotiazolona	<0.1	Dicofol	<0.015
2-mercaptobenzotiazol	<0.1	Metoxicloro	<0.015
Cafeína	0.66	Tetradifon	<0.015

Tabla 2.13: Resultados de detergentes analizados en el agua de salida de la EDAR estudiada

Compuesto	Concentración (µg/L)
Detergentes catiónicos	ND
Detergentes no-iónicos:	
· Alcoholes polipropoxilados (AOPs)	255
· 4n-nonilfenol	ND
· Nonilfenol technical	0.41
· Nonilfenol etoxilados (1-2)	ND
Detergentes aniónicos:	
· Alquilbencenos sulfonados (LAS)	204
· Alquilbencenos C10-14 (metabolitos)	2.02

ND: no detectado

Tabla 2.14: Resultados de ácidos grasos y esteroides analizados en el agua de salida de la EDAR estudiada

Compuesto	Concentración (µg/L)
∑ Ácidos grasos (ácidos palmítico, palmitoleico, esteárico, linoleico, y poliinsaturados no identificados)	ND
Esteroides:	
· ∑ Coprostanol, colesterol, β-coprostanona, dihidrocolesterol, stigmastano y γ-sistosterol	42.11
· Índice coprostanol/colesterol	2.28

ND: no detectado

En general, se consideran componentes mayoritarios los hidrocarburos, detergentes aniónicos (uso mayoritariamente doméstico) y coprostanol, colesterol y otros esteroides (indicadores de contaminación urbana fecal). Otros contaminantes detectados son cloroformo, clorfenvinfos y dimetoato (insecticidas), terbutilazina y simazina (herbicidas), cafeína y nonilfenol technical.

En cuanto a la presencia de compuestos orgánicos encontrada en bibliografía hay que destacar que en el caso de aguas residuales farmacéuticas los compuestos más abundantes son los medicamentos (Muñoz et al., 2008; Radjevic et al., 2009; Santos et al., 2008), o por ejemplo en el caso de aguas residuales chinas se han encontrado PCBs (Wang et al., 2003). Además, se distinguen otros grupos como hormonas, pesticidas o detergentes que se presentan en la tabla 2.15.

TABLA 2.15: Valores de concentración de compuestos orgánicos encontrados en bibliografía

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN
Hormonas (ng/L)	0,4 – 27
Pesticidas (ng/L)	0,09 – 1000
Nonilfenoles (µg/L)	0,8 – 1300
Sulfonatos (µg/L)	0,2 - 102

Se encuentran pequeñas concentraciones de hormonas (Kuster et al., 2008; Nelson et al., 2007). Dentro de los pesticidas, las sustancias son muy variables dependiendo de la zona oscilando los valores entre 0,09 y 1000 ng/L (Farré et al., 2002; Katsoyiannis y Samara, 2006; Muñoz et al., 2008). Con respecto a los detergentes, los más detectados son los nonilfenoles y sulfonatos (Farré et al., 2007; González et al., 2008; Nelson et al., 2007; Tan et al., 2007).

2.2.3.3.- Parámetros microbiológicos

La tabla 2.16 muestra los diferentes tipos de bacterias encontrados en las aguas de salida del decantador y de la laguna de la depuradora estudiada. Se observa la presencia de microorganismos de origen fecal como son *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* y formas esporuladas de *Clostridium perfringens*, así como *Staphylococcus aureus*, bacterias presentes en las mucosas y en la piel de humanos, mamíferos y aves.

Tabla 2.16.- Resultados del análisis bacteriológico en la EDAR estudiada

Parámetro	Decantador (UFC/100ml)	Laguna 4 (UFC/100ml)
<i>Escherichia coli</i>	8,300E+04	6,000E+02
<i>Enterococcus faecalis</i>	4,900E+04	1,200E+01
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	2,900E+04	1,600E+04
<i>Staphylococcus aureus</i>	7,500E+03	2,200E+04
Anaerobias totales	2,300E+05	1,400E+04
<i>Clostridium perfringens</i>	2,700E+02	5,400E+01
Contaminación total ²	6,300E+04	1,696E+05
<i>Salmonella</i>	0	0
<i>Legionella</i>	0	0

² Suma de *E-coli*, *Staphylococcus auerus*, *pseudomonas aeruginosa* y *enterococcus faecalis*

Como se puede ver en la tabla 2.16, también se aprecia desinfección entre el decantador y la salida de la laguna. Esta desinfección puede ser ocasionada en parte por el efecto de la radiación solar sobre el agua durante su tratamiento en la laguna. En esta ocasión la desinfección alcanzada varía entre 1 y 3 unidades logarítmicas y es similar a los niveles de desinfección que se alcanzan entre decantador y lagunaje (Mara y Cairncross, 1989).

La concentración de las bacterias anteriormente mencionadas están en consonancia con otros estudios consultados (Drakopoulou et al., 2009; Molleda et al., 2008; Wéry et al., 2008; Yates y Gerba, 1998). No se detectaron colonias de *Salmonella* y *Legionella*. En la tabla 2.17 se pueden ver los rangos encontrados en Europa para aguas de salida de EDAR medidos en Unidades Formadoras de Colonias (UFC/100ml).

TABLA 2.17: Parámetros microbiológicos encontrados en bibliografía de aguas residuales urbanas.

PARÁMETRO	UFC/100ml	PARÁMETRO	UFC/100ml
<i>Clostridium</i>	0 - $4 \cdot 10^4$	<i>E. Coli</i>	$8,6 \cdot 10^1 - 2 \cdot 10^5$
<i>Coliformes Faecalis</i>	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^5$	<i>Streptococcus Faecalis</i>	$3 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^5$
Coliformes Totales	$10^4 - 2 \cdot 10^6$	<i>Salmonella</i>	0 - $1,5 \cdot 10^4$

En el *Anexo II* se presentan también los resultados de parásitos analizados tanto en el decantador secundario como en la laguna 4 de la EDAR estudiada.

3.- Principios teóricos del tratamiento Fenton

3.1.- Introducción: los procesos de oxidación avanzada (POAs)

Actualmente se está investigando sobre la eficacia de los procesos de oxidación avanzada (POAs). Éstos se basan en la generación de radicales hidroxilo (Glaze, 1987), especies químicas muy reactivas y de ataque muy poco selectivo, capaces de mineralizar los contaminantes y atacar a los microorganismos y contaminantes orgánicos presentes (figura 3.1).

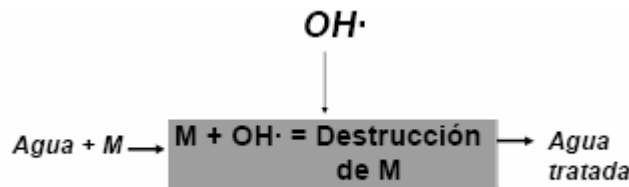


FIGURA 3.1: Principio de la Oxidación Avanzada

Los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) son más fuertes que otros oxidantes tradicionales como el ozono, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro y el cloro (tabla 3.1). Presentan un mayor potencial estándar de oxidación, por lo que su eficacia en la oxidación de la materia orgánica está demostrada frente a otras especies menos reactivas como el ozono o el cloro (Forero et al., 2005).

TABLA 3.1: Potenciales estándar de oxidación para algunas especies oxidantes

Especie	F ₂	OH•	O atómico	O ₃	H ₂ O ₂	MnO ₄ ²⁻	Cl ₂	ClO ₂
E ₀ (V,25°C)	3,03	2,80	2,42	2,07	1,76	1,67	1,36	1,15

Las diferentes posibilidades de generación de radicales hidroxilo, dan nombre a varios procesos de oxidación avanzada, entre ellos, Fenton (H₂O₂/Fe²⁺-Fe³⁺), Foto-Fenton, Fotocatálisis (TiO₂/hν/H₂O₂), Ozonización (O₃, O₃/UV y O₃/H₂O₂), luz ultravioleta (UV, H₂O₂/UV) (figura 3.2). El principal problema de estas técnicas es el alto coste de los reactivos como el ozono y el peróxido de hidrógeno o las fuentes de energía como la luz ultravioleta (Esplugas et al., 2002). Para reducir estos costes se pretende aprovechar la banda UV del espectro solar, es decir, utilizar la energía solar como fuente de fotones con el consiguiente ahorro energético y las ventajas medioambientales que ello supone (Andreozzi et al., 1999; Manzano et al., 2004).

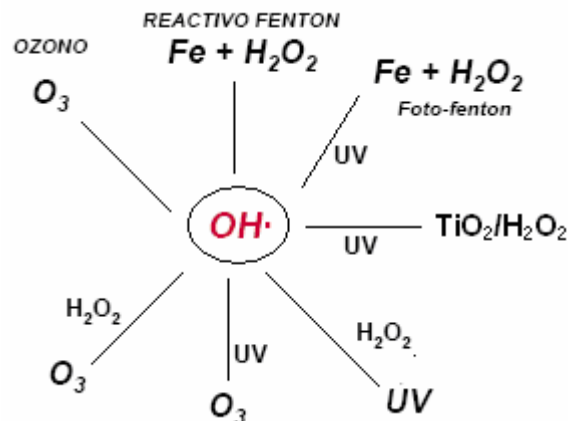


FIGURA 3.2: Principales procesos de oxidación avanzada

Entre las ventajas de los procesos de oxidación avanzada hay que destacar que generalmente se consigue una mineralización completa (destrucción del contaminante) frente a las tecnologías convencionales. Además, permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables posteriormente por métodos más económicos como el tratamiento biológico. Estos procesos sirven para tratar contaminantes en muy baja concentración (del orden de ppb) y no forman, o se forman en baja concentración, subproductos de reacción. Además, mejoran las propiedades organolépticas del agua y no se generan lodos durante el proceso.

Además, en el caso de los POAs fotoquímicos, aumentan la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de grandes tanques, reduciendo el espacio de los sistemas de tratamiento y aumenta la flexibilidad del sistema al permitir el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operación.

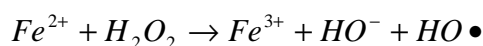
La principal desventaja que presentan los POAs son los costos operacionales. Éstos son relativamente altos en comparación con los tratamientos biológicos convencionales. Sin embargo, su utilización como pretratamiento para el aumento de la biodegradabilidad de las aguas residuales puede ser justificada si los productos resultantes son fácilmente degradados mediante tratamientos biológicos. El objetivo entonces puede ser combinar los POAs con procesos biológicos para tratar aguas residuales (Murray et al., 2004; Yuranova et al., 2006).

3.2.- Tratamiento Fenton

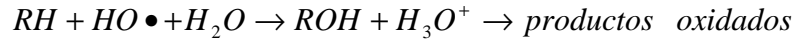
H.J.H Fenton (Fenton, 1984) descubrió en 1894 que varios metales, entre ellos las sales de hierro, tenían la capacidad de mejorar la eficacia del oxidante peróxido de hidrógeno. A partir de este descubrimiento, al peróxido de hidrógeno catalizado con hierro se le conoce de forma general como proceso Fenton. En la oxidación de compuestos orgánicos mediante procesos Fenton se mantienen en disolución el efluente residual y los reactivos (peróxido de hidrógeno y sal de hierro) durante un tiempo determinado para completar la reacción, que se lleva a cabo normalmente en medio ácido (para evitar la precipitación del hidróxido férrico). A continuación, se neutraliza el agua hasta pH alcalino (Neyens et al., 2003). Así, precipitan las sales metálicas de hierro que posteriormente se separan por decantación o filtración.

La oxidación mediante procesos Fenton se utiliza en la actualidad para el tratamiento de efluentes y fangos industriales para eliminar compuestos orgánicos como fenoles, formaldehído, pesticidas, etc. Se consigue también una reducción de la DQO, toxicidad, aumento de la biodegradabilidad y reducción del color. Se ha investigado este proceso también en la degradación de organoclorados (Ormad et al., 2004), tratamientos de lixiviados del caucho (Sarasa et al., 2006) o vertidos procedentes de la industria vinícola (Mosteo et al., 2006a, b). También hay estudios sobre la degradación de pesticidas como clorpirifos (Bavcon et al., 2007), carbofurano (Benítez et al., 2002), pesticidas organofosforados (Badawy et al., 2006) o compuestos orgánicos como el fenol (Kusic et al., 2006; Watts et al., 1999).

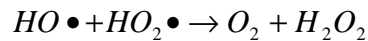
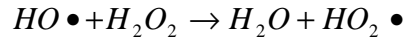
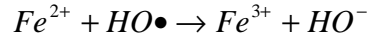
En el proceso Fenton se forman radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) según la reacción (Walling, 1975):



Estos radicales hidroxilo, son capaces de oxidar la materia orgánica según la reacción (Barbeni et al., 1987):



Sin embargo, también pueden producirse reacciones improductivas al reaccionar los radicales hidroxilo con iones ferrosos, peróxido de hidrógeno o radicales (Al-Hayek y Doré, 1985):



Ambos radicales, el $HO\bullet$ y el $HO_2\bullet$, reaccionan con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La reacción es potencialmente útil para destruir contaminantes, al ser muy efectiva en la generación de radicales hidroxilo, pero puede ser contraproducente tanto un exceso de Fe^{2+} (catalizador) como un exceso de peróxido de hidrógeno (reactivo).

Además de las reacciones indicadas, hay que tener en cuenta otras reacciones secundarias según el pH del medio. A pH altos se produce la precipitación de hidróxido férrico y el peróxido de hidrógeno se descompone, disminuyendo el rendimiento de la reacción o incluso inactivándose.

3.3.- Tratamiento foto-Fenton

Durante el proceso Fenton, los iones Fe^{2+} se oxidan y los iones Fe^{3+} se acumulan en el sistema, disminuyendo la cinética hasta incluso parar la reacción. Sin embargo, la cinética de la reacción Fenton puede aumentarse considerablemente mediante irradiación de luz visible y luz UV (Kiwi et al., 1993). En 1990, Faust y Hoigné propusieron el siguiente mecanismo de reacción (figura 3.3):

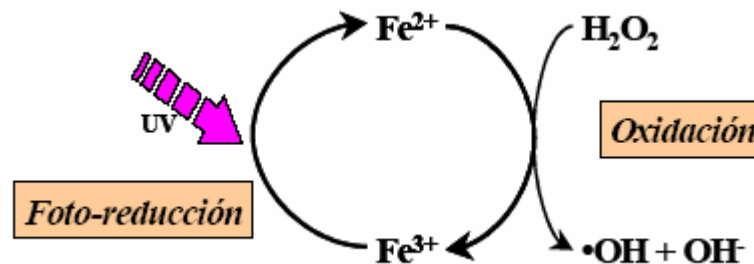


FIGURA 3.3: Mecanismo de reacción Foto-Fenton

Según esta reacción, continúa produciéndose la oxidación del ión ferroso por la acción oxidante del peróxido de hidrógeno, mientras que gracias a la foto-reducción, el ión férrico acumulado se reduce a ión ferroso. Así el ión ferroso regenerado vuelve a reaccionar con el peróxido generando radicales hidroxilo en un ciclo continuo.

Este tratamiento fotocatalítico se ha aplicado también para la degradación de plaguicidas como diuron y linuron (Farré et al., 2007), alacloro (Peñuela y Barceló, 1996) o clofenvinfos (Acero et al., 2008).

Como fuente de fotones para esta foto-reducción se utilizan distintas fuentes de energía como la luz ultravioleta. Para reducir costes, se puede utilizar la energía solar y para ello, se están utilizando en la actualidad fotorreactores sin concentración de luz. Éstos presentan un menor coste, estructura simple y fácil instalación necesitando poca mano de obra en operación y mantenimiento. Sin embargo, su diseño no es sencillo por requerir resistencia a la intemperie, bajas pérdidas de carga, elevada transmitancia en el UV y operar a elevadas presiones.

Un tipo especial de fotorreactores son los colectores cilindro-parabólicos compuestos donde toda la radiación directa y difusa se puede captar además de presentar un bajo coste y una alta eficiencia (Maldonado, 2010). Así se asegura que, pese a tener la radiación una menor potencia, en días nublados o con poco sol estos colectores de concentración puedan seguir trabajando eficazmente en el proceso foto-Fenton.

3.4.- Variables que influyen en el proceso Fenton

Tanto en el proceso Fenton como en el foto-Fenton, existen unos parámetros críticos para el correcto desarrollo del mismo: tipo de catalizador, concentraciones y dosificación de reactivos, pH, temperatura, agitación y luz. A continuación se presenta su influencia en el tratamiento.

- Tipo de catalizador y concentración:

Dado que las sales de hierro también producen descomposición del agua oxigenada y pueden consumir radicales hidroxilo, hay que procurar no dosificar un exceso de catalizador, que puede perjudicar la reacción de oxidación. El Fe^{3+} también se puede utilizar como catalizador, aunque su eficacia es inferior a la del Fe^{2+} . El catalizador se suele dosificar previamente al agua oxigenada, procurando su total disolución (Martínez et al., 2007).

- Concentraciones relativas de reactivos y contaminante

Tanto un exceso de catalizador como un exceso de peróxido de hidrógeno pueden ser contraproducentes porque en ambos casos se favorecen las reacciones improductivas (Wang y Lemley, 2001). La concentración óptima de H_2O_2 depende de la naturaleza y concentración de la materia orgánica a tratar, así como de la concentración de hierro presente en la reacción. Las relaciones molares óptimas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ de entre 10 y 25 han sido propuestas por varios autores cuando se lleva el proceso en fase homogénea (Beltrán et al., 2001; Kim et al., 1997; Tang y Huang, 1996).

- Dosificación

La relación peróxido/Fe/compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción. La dosificación gradual del peróxido de hidrógeno puede favorecer la oxidación del contaminante porque al no haber un exceso de reactivo no se produce la reacción improductiva entre la especie hidroxilo (oxidante del contaminante) y el peróxido de hidrógeno, ni tampoco se produce la oxidación rápida de Fe^{2+} a Fe^{3+} favoreciendo la velocidad de reacción.

A escala de laboratorio, el proceso puede llevarse a cabo bien adicionando los reactivos al principio (Esplugas et al., 2002) o distribuidos a lo largo del tiempo de reacción (Kang et al., 2002; Rivas et al., 2002).

- pH

El pH más adecuado para la reacción está entre 2 y 5. Un pH inferior frena la reacción porque es más estable el ión férrico y puede descomponerse el reactivo peróxido, mientras que a valores de pH superiores puede precipitar hidróxido férrico y también puede descomponerse el reactivo peróxido (Faust y Hoignè, 1990; Ghaly et al., 2001; Wadley y Waite, 2004). En el caso de procesos heterogéneos se puede trabajar a pH cercanos al neutro (Bozzi et al., 2003).

- Temperatura

La reacción de oxidación Fenton es exotérmica. La velocidad de oxidación aumenta con el incremento de la temperatura. A presión atmosférica el grado recomendable de operación es entre 40 y 50 °C ya que si se sobrepasara ocurriría una descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua (Martínez y López, 2001).

- Agitación

En procesos heterogéneos es evidente que si el catalizador está en suspensión la agitación es primordial. En cambio en procesos homogéneos como el Fenton o foto-Fenton no es tan evidente el efecto de la agitación (Amigó, 2001). Sin embargo, como en la oxidación total se produce CO₂ una buena agitación favorece que se pueda desprender y también que el medio de reacción en contacto con el aire se oxigene mejor.

- Luz

En numerosos estudios realizados se ha comprobado que el proceso foto-Fenton es más efectivo que el Fenton. El tipo de luz empleada también influye, cuanto mayor energía posea la radiación más se favorece el proceso de oxidación (Kiwi et al., 1993).

3.5.- Ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton

Las principales ventajas de este proceso de oxidación avanzada es que las sales de hierro son abundantes y no tóxicas, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. Además, no se forman compuestos clorados como en técnicas tradicionales como la cloración y no existen limitaciones de transferencia de masa como en la ozonización; al ser un sistema homogéneo.

Entre los inconvenientes destacan el precio alto de los reactivos empleados y la gran cantidad de parámetros críticos a controlar (tipo de catalizador, concentraciones de reactivos, pH, temperatura, dosificación de catalizador y reactivos, agitación y luz).

4.- Procedimiento experimental

En este capítulo se pretende mostrar el procedimiento experimental llevado a cabo en la realización del presente proyecto. Debido a la limitación para trabajar con efluentes reales de EDAR municipales, se preparó una muestra sintética con la que trabajar posteriormente. Para ello, se instaló una planta piloto de lodos activados con recirculación en el laboratorio con el fin de obtener in situ un efluente similar al deseado. Una vez obtenido y caracterizado el efluente de la planta piloto, se optimizó el tratamiento con estas muestras para obtener las condiciones adecuadas. Conocidas las condiciones óptimas, se fortificó el agua sintética con sustancias peligrosas y se comprobó su degradación aplicando el tratamiento óptimo.

4.1.- Obtención de la muestra sintética

4.1.1.- Instalación de la planta piloto

El proceso de depuración llevado a cabo es un tratamiento biológico de fangos activados con recirculación (figura 4.1) que se lleva a cabo en la planta piloto instalada en el laboratorio (figura 4.2), que simula el funcionamiento en una EDAR real. Está formada principalmente por un reactor y un decantador. En el reactor se mantiene en suspensión un cultivo microbiano con el objetivo de oxidar la materia orgánica presente en el agua residual a depurar. Este cultivo no es más que lodos activos recogidos de una EDAR real trasladados al laboratorio para la puesta en marcha de la planta piloto. Estos lodos formados por microorganismos deben ser continuamente aireados y agitados mediante un sistema de aireación introducido a tal efecto en el mismo reactor. Este sistema proporciona, además de crear un sistema homogéneo, el oxígeno necesario para la degradación de la materia orgánica por los microorganismos y evita la sedimentación de los flóculos formados durante el proceso de depuración.

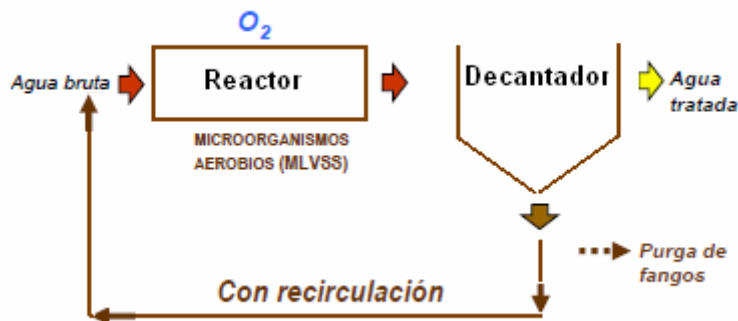


FIGURA 4.1: Esquema de la depuración de fangos activados con recirculación de la planta piloto

Estos microorganismos presentes en el reactor hacen uso de la materia orgánica del agua residual como fuente de carbono en la síntesis celular:



donde MO es la materia orgánica y $C_5H_7NO_2$ es la nueva célula formada.

Tras el reactor, el agua se envía a un decantador donde decanta el fango biológico. Parte del fango se recircula al reactor para mantener en el mismo una concentración de microorganismos de 3000-3500 mg/l. El agua decantada rebosa por la parte superior del decantador y es recogida y congelada a -8°C para paralizar el proceso de degradación. Posteriormente, se utilizará esta muestra sintética en los distintos tratamientos que se describen a lo largo de esta memoria.

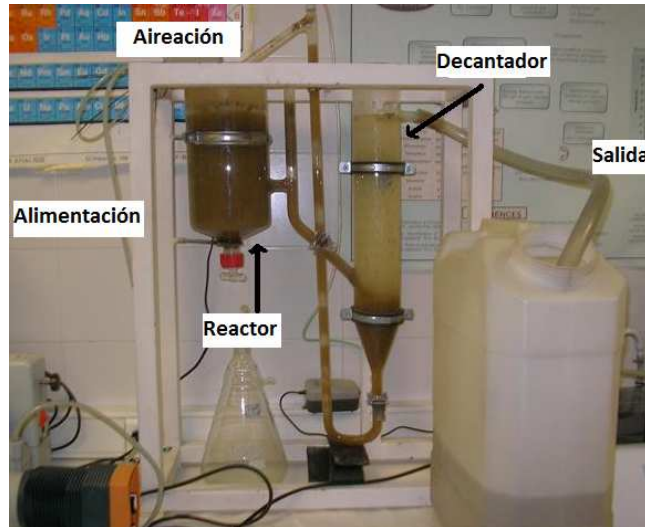


FIGURA 4.2: Fotografía de la planta piloto de fangos activados.

4.1.2.- Preparación de la muestra sintética

Para la obtención de la muestra sintética, es necesario alimentar a la planta piloto con un agua con características lo más parecidas a las aguas de entrada de una EDAR municipal real. Para ello, se prepara una disolución de agua destilada y los reactivos recogidos en la tabla 4.1. Esta corresponde al agua que alimenta la planta piloto.

TABLA 4.1: Reactivos de alimentación del agua residual simulada

Reactivo	mg/l	Reactivo	mg/l
Glucosa	200	Cloruro de sodio	7
Peptona de carne	160	Cloruro de calcio dihidratado	4
Extracto de carne	110	Sulfato de magnesio heptahidratado	2
Urea	30	Hidrógeno fosfato de potasio	28

4.1.3.- Fortificación de la muestra sintética

Para observar el comportamiento de los distintos procesos de oxidación avanzada sobre los efluentes de EDAR, se procederá a la fortificación del agua sintética obtenida en la planta piloto. Esta fortificación consiste en añadir determinadas concentraciones de sustancias peligrosas objeto de estudio en este proyecto.

Para determinar la concentración y tipo de cada sustancia se tuvieron en cuenta varios factores. Por un lado, las concentraciones habituales de cada compuesto en aguas de salida EDAR según bibliografía, y por otro lado, los valores obtenidos en el análisis realizado sobre cinco EDAR municipales de la Cuenca del Ebro, incluida la que se ha expuesto en el capítulo 2 (apartado 2.2.3.2).

Los plaguicidas detectados en el análisis de las cinco depuradoras, junto con sus características, se muestran en la tabla 4.2:

TABLA 4.2: Plaguicidas encontrados en cinco EDAR de la Cuenca del Ebro y clasificación en función de diversos criterios.

<i>Plaguicida</i>	<i>Actividad biológica</i>	<i>Naturaleza química</i>	<i>Toxicidad</i>
Clorpirifos	Insecticida	Organofosforado	Muy tóxico
Clorfenvinfos	Insecticida	Organofosforado	Extremadamente tóxico
3,4-Dicloroanilina	Herbicida	Organoclorado	Moderadamente tóxico
Dimetoato	Insecticida	Organofosforado	Muy tóxico
Isoproturón	Herbicida	Derivado de la urea	Moderadamente tóxico
Metolacoloro	Herbicida	Organoclorado	Moderadamente tóxico
Prometon	Herbicida	Compuesto heterocíclico	Moderadamente tóxico
Simazina	Herbicida	Compuesto heterocíclico	Moderadamente tóxico
Terbutilazina	Herbicida	Compuesto heterocíclico	Moderadamente tóxico
Terbutrina	Herbicida	Compuesto heterocíclico	Moderadamente tóxico

Además de plaguicidas, también se detectó cloroformo y 4-t-octilfenol. Más información sobre las características que presentan estos compuestos se encuentra en el *Anexo III*.

También se tuvo en cuenta el límite de detección y cuantificación del método de análisis. Por tanto, se determinó que las sustancias peligrosas más representativas eran: cloroformo, 4-t-octilfenol y plaguicidas. Se añadieron a la muestra sintética las concentraciones que se muestran en la tabla 4.3.

TABLA 4.3: Concentraciones de sustancias peligrosas habituales y añadidas a la muestra sintética

	Bibliografía	EDARs	Límite detec. y cuant.	Fortificación
Cloroformo ($\mu\text{g/l}$)	0-20	0-7,6	5	50
Plaguicidas ($\mu\text{g/l}$)	0,003-0,5	0,02-1,3	0,015	0,5
4-t-octilfenol ($\mu\text{g/l}$)	0-80	1-1,8	0,02	0,5

La muestra sintética obtenida en la planta piloto se fortificó por tanto con 0,5 $\mu\text{g/l}$ de cada uno de los plaguicidas objeto de estudio, 0,5 $\mu\text{g/l}$ de 4-t-octilfenol y, por último 50 $\mu\text{g/l}$ de cloroformo; concentraciones con las que se asegura su presencia antes del tratamiento de oxidación avanzada y, así, poder estudiar su degradación. En el caso del cloroformo, su fortificación es considerablemente superior a los datos recogidos por ser un compuesto muy volátil. Se prepararon diferentes disoluciones madre de cada familia de compuestos y se añadió el volumen correspondiente de cada contaminante objeto de estudio al agua sintética.

Se realizó una caracterización de la muestra antes y después de aplicar el tratamiento Fenton midiendo parámetros globales y sustancias peligrosas según la metodología que se describirá en los apartados 4.2 y 4.3 de este mismo capítulo.

4.2.- Caracterización de la muestra sintética

Como se ha expuesto a lo largo de la memoria, las características de los efluentes de EDAR dependen de muchos factores y son variables con el tiempo. Por ello, las características del agua varían continuamente, con los problemas de diseño y tratamiento que ello conlleva. A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de la muestra sintética donde se analizaron parámetros físico-químicos como: pH, conductividad, turbidez, sólidos en suspensión, oxígeno disuelto, alcalinidad, iones calcio y magnesio, carbono orgánico disuelto (COD), demanda de cloro (DC) y demanda química de oxígeno (DQO). La metodología analítica es la descrita en el apartado 2.2.2 y *Anexo I*.

En la tabla 4.4, se recoge una caracterización general de la muestra sintética mostrando intervalos de medición de los diferentes parámetros analizados sobre 25 muestras (ensayos 1-25, *Anexo V*). Se compara a su vez con los valores obtenidos en la EDAR municipal del capítulo 2 y datos bibliográficos.

TABLA 4.4: Comparación parámetros globales muestra sintética/EDAR municipal/bibliografía

	<i>Muestra sintética</i>	<i>EDAR municipal</i>	<i>EDAR bibliografía</i>
pH	7-8	7,39	7-8
conductividad (µS/cm)	194-820	1086	1459-2207
turbidez (NTU)	5,79-14,59	1,74	3-54,2
Sólidos en suspensión (mg/l)	1-5,5	4	5,6-92,2
O₂ disuelto (mg/l)	2,2- >10	6,9	2,1-11,6
alcalinidad (mg CaCO₃/l)	95-210	214	5,92
Dureza Ca (mg/l)	8-34,4	143	59,60-145,86
Dureza Mg (mg/l)	0-39	26,5	21,63-38,25
COD (mg Cl/l)	16,7-36,8	11,4	38-634
DC (mg Cl/l)	13,9-34,7	31	-
DQO (mg O₂/l)	49-149	77	19-98

Como se puede ver, se pueden comparar los parámetros de la muestra sintética con los parámetros obtenidos en la EDAR municipal y en la bibliografía. Muchos parámetros como pH, sólidos en suspensión, oxígeno disuelto, demanda de cloro o demanda química de oxígeno (DQO) presentan valores dentro de los mismos rangos.

4.3- Análisis de sustancias peligrosas

Para cuantificar la degradación de las sustancias peligrosas, presentes en las muestras antes y tras la aplicación de los tratamientos Fenton, fue necesario un análisis de las mismas. Los métodos de análisis se describen a continuación y la validación y procedimiento de obtención de las muestras y el análisis de las mismas se recogen en el *Anexo I*.

- Análisis de cloroformo:

El cloroformo fue cuantificado mediante un método colorimétrico (Water Bath Method, 10132) en un fotómetro multiparamétrico de la marca Hach Lange DR 2800. Éste proporcionaba una medida de los trihalometanos como cloroformo en el rango 10-600 ppb.

- Análisis de plaguicidas:

En la determinación de los plaguicidas presentes en las muestras sintéticas fortificadas se utiliza el método 525.2 de la EPA. Este método consiste en una cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas (CG/MS) previa extracción sólido-líquido (EPA, 2005).

- Análisis de nonilfenoles:

Para la determinación de nonilfenoles en las muestras se sigue el método estándar 6440 B (APHA, 2005) y el método 550 de la EPA. Se realiza un procedimiento de análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas (CG/MS) previa extracción líquido-líquido (EPA, 2005).

4.4.- Análisis de toxicidad

El método se basa en el principio de inhibición de la bioluminiscencia natural de las bacterias marinas *Vibrio Fischeri*. Los compuestos tóxicos presentes en las muestras inhiben la emisión de la luz emitida por estas bacterias lo cual se mide con un luminómetro. Información más completa sobre el método se puede consultar en el *Anexo I*.

4.5.- Aplicación de los tratamientos Fenton

El proceso de oxidación avanzada objeto de estudio en este proyecto es el proceso Fenton. En el capítulo 5 se llevará a cabo la enumeración de distintas condiciones en que fueron realizados los experimentos para la obtención de las condiciones óptimas. Con ellas, se realizaron los ensayos sobre muestras fortificadas para observar la degradación de los contaminantes tras el proceso Fenton.

Se buscó a partir de unas concentraciones de partida de sal de hierro y peróxido de hidrógeno (Díez, 2009; Gómez, 2010) la optimización del proceso en cámara solar, es decir, proceso foto-Fenton. El proceso tenía lugar en vasos de precipitados de vidrio de 600 ml con la cantidad de muestra necesaria en cada ocasión según los parámetros que fuesen a ser medidos (un volumen de muestra entre 300-500 ml). El procedimiento consistió en primer lugar en ajustar el pH de la muestra sintética al valor deseado. A continuación, se adicionan los reactivos (sal de hierro y peróxido de hidrógeno) a la muestra sintética en el vaso de precipitados y se introducen en cámara solar durante el tiempo de tratamiento. Tras esto, se caracterizó la muestra. Las distintas condiciones experimentales llevadas a cabo se recogen en la tabla 4.5.

TABLA 4.5: Condiciones generales experimentales de optimización del tratamiento foto-Fenton

Parámetro	Valor
pH	3
	5-6
[Fe] (mg/l)	2
	5
[H₂O₂] (mg/l)	25
tiempo (min)	30
	60

Teniendo en cuenta los factores que influyen en el tratamiento Fenton, expuestos en el apartado 3.4, se hicieron experimentos para estudiar el comportamiento de los mismos. Se varió el pH del medio para estudiar la influencia del mismo en la degradación de la materia orgánica, así como la relación $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ observando si aumenta o no la degradación y cómo afecta a los valores de turbidez y sólidos en suspensión (parámetros contemplados en el RD 1620/2007). Se consideró además el tiempo de tratamiento estudiando si al aumentarlo se observan efectos en la degradación de materia orgánica y se comparó con el peróxido de hidrógeno remanente en cada caso. La metodología de determinación del peróxido de hidrógeno remanente se puede consultar en el *Anexo I*.

Como fuente de radiación UV/VIS se utiliza una cámara solar ATLAS SUNTEST CPS+/XLS+ (figura 4.3). Este instrumento está equipado con una lámpara de xenon. Se utiliza para iluminación y envejecimiento de materiales al utilizarse como un simulador de luz solar natural. Incluye además un sistema de agitación, filtro de cuarzo de filtración e irradiación UV, luz visible, control de temperatura, etc. La irradiación del equipo oscila entre 259 y 785 W m^{-2} con una longitud de onda de 300 a 800 nm.



FIGURA 4.3: Cámara solar Atlas Suntest CPS+/XLS+

Las muestras son tratadas con la cámara solar con intensidad de radiación de 500 W m^{-2} , que corresponde al 50% de la intensidad de la radiación solar natural al medio día (Yuranova et al., 2006). Los ensayos se llevan a cabo con agitación a una velocidad de 300 rpm para proporcionar un sistema homogéneo. Se utiliza un filtro de “vidrio de ventana” de manera que se irradian las muestras con una longitud de onda de 320 a 800 nm. Las características de la cámara solar se presentan en el *Anexo IV*.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas en cámara solar, se estudió la influencia de la fuente de luz en el tratamiento foto-Fenton. Otra fuente de radiación UV utilizada fue una lámpara de la marca UV HELIOS ITALQUARTZ que presenta una intensidad de radiación de 66 mW/cm^2 . El tratamiento es aplicado en un reactor cilíndrico de 500 ml. La lámpara se sumerge en el agua y se recubre de un tubo de cuarzo asegurando así la transmisión íntegra de la longitud de onda además de proteger la lámpara (figura 4.4).

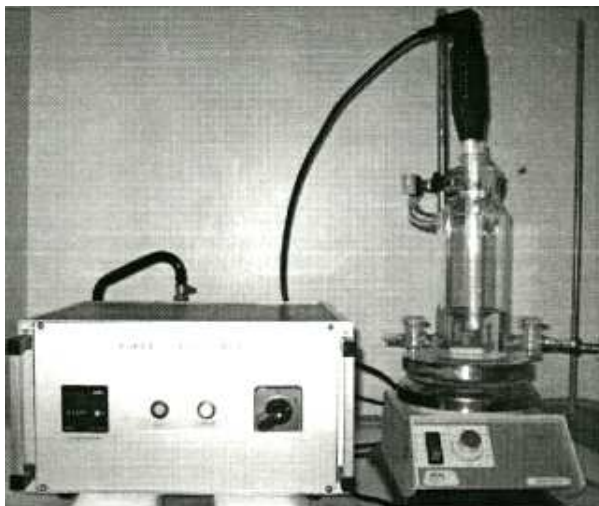


FIGURA 4.4: Fotografía del dispositivo de aplicación de luz UV. Lámpara UV HELIOS ITALQUARTZ, tubo de cuarzo, reactor, agitador magnético.

Otra fuente de luz con la que se realizaron experimentos fue la luz solar natural. El ensayo se llevó a cabo en la terraza del laboratorio (2ª planta de la Facultad de Ciencias, Campus San Francisco, Zaragoza) el día 28/04/2010, día en el que las condiciones solares eran excelentes y donde durante gran parte del día la radiación solar fue directa. Paralelamente, se llevó a cabo un ensayo similar pero en oscuridad total. El vaso de precipitados de vidrio fue cubierto completamente con un cuerpo opaco para evitar su exposición a la luz. En estos dos ensayos se observó la reducción de DQO a distintos tiempos completando mediciones hasta 24 horas.

5.- Resultados e interpretación

5.1.- Aplicación del tratamiento foto-Fenton en cámara solar

5.1.1.- Experimentos preliminares

Con el objetivo de optimizar el tratamiento foto-Fenton en cámara solar se caracterizó el agua antes y después del tratamiento para observar la variación e influencia de los parámetros en el mismo. Se analizaron parámetros como el pH, conductividad, turbidez, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Disuelto (COD), sólidos en suspensión y oxígeno disuelto.

A la hora de escoger la dosis y tiempo óptimos en el tratamiento se tuvieron en cuenta parámetros físico-químicos, prestando especial atención a la eliminación de materia orgánica (DQO y COD). También se tuvieron en cuenta otros parámetros legislados en el RD 1620/2007 como la turbidez y los sólidos en suspensión, cuyos límites se establecen según la calidad exigible a las aguas depuradas según los usos previstos.

En una primera tanda de experimentos preliminares se aplicó el tratamiento foto-Fenton en cámara solar (apartado 4.5). Se experimentó sobre muestra sintética y sobre muestra sintética filtrada sobre filtro de arena y con filtros de distintos tamaños de poro (60 μm , 12-25 μm , <2 μm). Para todos los ensayos se analizaron antes y después del tratamiento el pH, conductividad, turbidez, sólidos en suspensión, oxígeno disuelto, alcalinidad, iones calcio y magnesio, COD, demanda de cloro y, tras el proceso foto-Fenton, la concentración de peróxido de hidrógeno remanente.

En la tabla 5.1 se presenta un resumen con las condiciones de cada uno de los ensayos preliminares del 1 al 24:

TABLA 5.1: Resumen de las condiciones de los ensayos 1-24 (ensayos preliminares)

Ensayo	pH	[Fe] (mg/l)	[H₂O₂] (mg/l)	tiempo (min)	tipo filtro (μm)
1	5-6	2	25	30	sin filtrar
2	3	2	25	30	sin filtrar
3	5-6	5	25	30	sin filtrar
4	3	5	25	30	sin filtrar
5	5,6	2	25	30	filtro arena
6	3	2	25	30	filtro arena
7	5-6	5	25	30	filtro arena
8	3	5	25	30	filtro arena
9	5-6	2	25	30	60 μm
10	3	2	25	30	60 μm
11	5-6	5	25	30	60 μm
12	3	5	25	30	60 μm
13	5-6	2	25	30	12-25 μm
14	3	2	25	30	12-25 μm
15	5-6	5	25	30	12-25 μm
16	3	5	25	30	12-25 μm
17	5-6	2	25	30	< 2 μm
18	3	2	25	30	< 2 μm
19	5-6	5	25	30	< 2 μm
20	3	5	25	30	< 2 μm
21(R1)	5-6	2	25	30	sin filtrar

TABLA 5.1 (continuación): Resumen de las condiciones de los ensayos 1-24 (ensayos preliminares)

Ensayo	pH	[Fe] (mg/l)	[H ₂ O ₂] (mg/l)	tiempo (min)	tipo filtro (µm)
22(R6)	3	2	25	30	filtro arena
23(R16)	3	5	25	30	12-25 µm
24(R18)	3	2	25	30	< 2 µm

Los resultados de los análisis de todos los ensayos se presentan en el Anexo V. A continuación, en la figura 5.1 se observa el porcentaje de reducción de COD en todos los ensayos tras el tratamiento foto-Fenton.

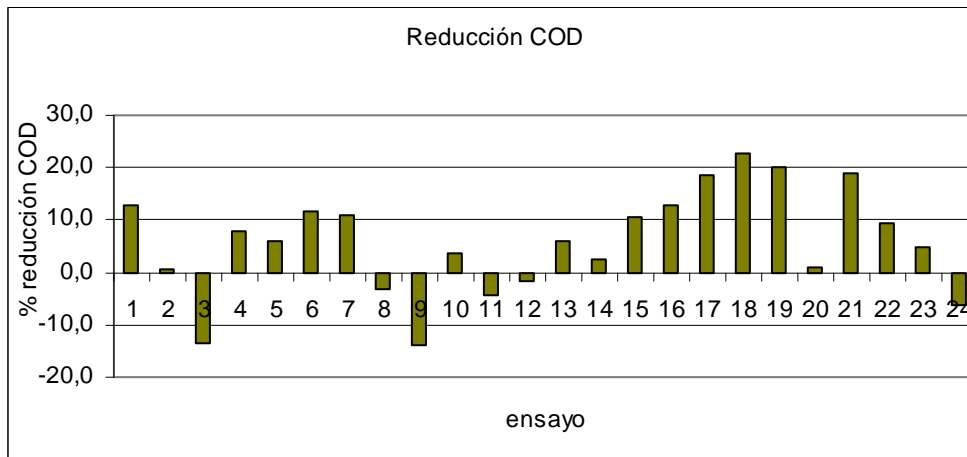


FIGURA 5.1: Porcentaje de reducción de COD en los ensayos preliminares

Según se puede observar, los mejores rendimientos de reducción de COD se obtuvieron en los ensayos 15-19, donde la muestra había sido filtrada con tamaños de poro más pequeños (12-25 µm, < 2 µm). Este porcentaje de reducción se debió probablemente al filtro y no a la eficacia del tratamiento foto-Fenton. Para cada uno de los tamaños de filtro diferentes se repitieron las condiciones que mejores resultados habían dado (ensayos 21-24). Se observó que donde se producen mayores rendimientos en la reducción del COD es sobre muestra sintética sin filtrar (ensayo 21). Además, observando todos los ensayos realizados se puede deducir también que la dosis más efectiva de catalizador de hierro es 2 mg/l al conseguirse más reducción de materia orgánica con menor dosis de catalizador. Esto además de suponer menores costes, disminuye también la turbidez final de las muestras. El filtrar la muestra sobre filtro de arena o con filtros de distintos tamaños de poro no influye en los resultados de eliminación de materia orgánica. En el mejor de los casos, sobre muestra sintética sin filtrar, se obtuvo una reducción de COD del 18,7%. Por tanto, se descartó la posibilidad de un filtrado previo para reducir sólidos en suspensión del agua, ya que aumentaría los costes de tratamiento sin consecuencias relevantes.

5.1.2.- Optimización del tratamiento foto-Fenton

A la hora de optimizar el tratamiento, se tuvieron en cuenta los parámetros críticos que controlan el proceso para buscar las condiciones donde la reducción de materia orgánica fuese mayor. Finalmente, como se ha descrito en los ensayos preliminares, se escogió la concentración de catalizador de hierro de 2 mg/l porque se obtenían mejores rendimientos de reducción de COD.

En cuanto al tipo de catalizador, se probaron dos catalizadores distintos: cloruro de hierro (III) y sulfato ferroso y en cuanto a la dosificación del H_2O_2 se buscó una opción alternativa que era la adición del peróxido de hidrógeno a distintos tiempos para estudiar si se mejoraba la oxidación de la materia orgánica. Se adicionaron el 50% del reactivo en el instante inicial y el 50% restante a 10 y 20 minutos (25% cada vez) para los experimentos de 30 minutos y 20 y 40 minutos (25% cada vez), para los experimentos de 60 minutos. En la tabla 5.2 se presenta un resumen con las condiciones de cada uno de los ensayos del 26 al 31 y 34-35:

TABLA 5.2: Resumen de las condiciones de los ensayos 26-31 y 34-35

Ensayo	pH	[Fe] (mg/l)	[H ₂ O ₂] (mg/l)	tiempo (min)	catalizador	adición H ₂ O ₂ (min)
26	5-6	2	25	0, 30, 60	FeCl ₃	0
27	5-6	2	25	30	FeSO ₄	0
28	3	2	25	30	FeCl ₃	0,10,20
29	3	2	25	30	FeSO ₄	0,10,20
30	5-6	2	25	30	FeCl ₃	0,10,20
31	5-6	2	25	30	FeSO ₄	0,10,20
34	3	2	25	60	FeCl ₃	0
35	3	2	25	60	FeCl ₃	0,20,40

A continuación, en la figura 5.2 se observa el porcentaje de reducción de COD en los ensayos 28-31 y el porcentaje de reducción de la DQO en los ensayos 34 y 35.

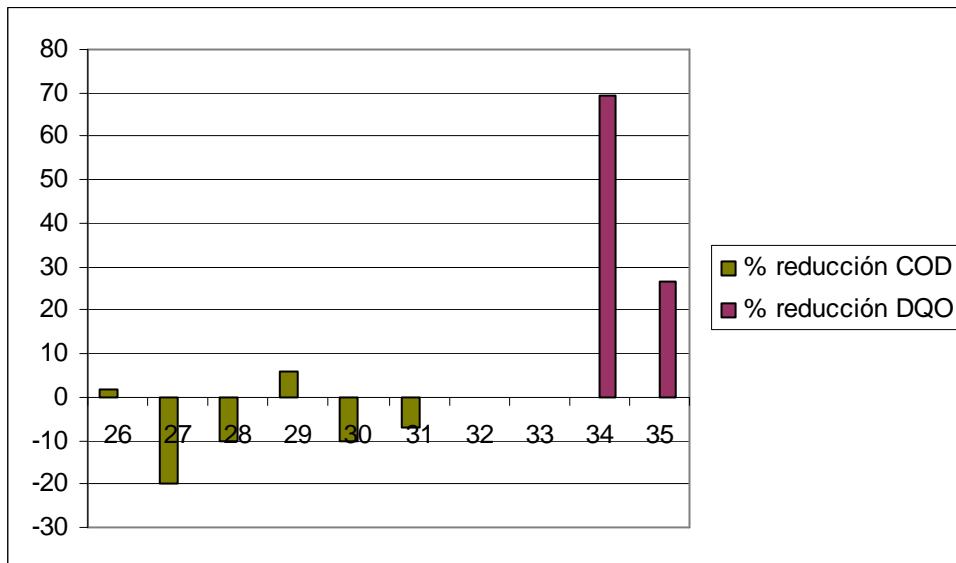


FIGURA 5.2: Porcentaje de reducción de COD y la DQO en los ensayos 26-31 y 34-35 respectivamente

Los resultados de los análisis de todos los ensayos se presentan en el Anexo V. Para experimentos en las mismas condiciones de operación, se obtenían rendimientos similares de eliminación de materia orgánica, así se eligió el cloruro de hierro (III) puesto que para el método de análisis de DQO el sulfato ferroso presentaba interferencias.

En 30 minutos (ensayos 28-31), la adición a distintos tiempos no llevó a mejoras en la reducción del COD y en los experimentos de 60 minutos la reducción de la DQO fue del 26,5% (ensayo 35), considerablemente inferior al caso de añadir todos los reactivos en el instante inicial donde la reducción fue del 69,5% (ensayo 34).

El pH y tiempo de tratamiento fueron evaluados en experimentos siguientes añadiendo los reactivos al inicio. Con una misma muestra sintética se realizaron experimentos a pH 3 y pH 5-6. En la tabla 5.3 se presenta un resumen con las condiciones de cada uno de los ensayos del 32 al 34:

TABLA 5.3: Resumen de las condiciones de los ensayos 32-35

Ensayo	pH	[Fe] (mg/l)	[H ₂ O ₂] (mg/l)	tiempo (min)
32	3	2	25	30
33	5-6	2	25	30
34	3	2	25	60

Los resultados de los análisis de todos los ensayos se presentan en el Anexo V. A continuación, en la figura 5.3 se observa el porcentaje de reducción de la DQO en los ensayos 32 al 34.

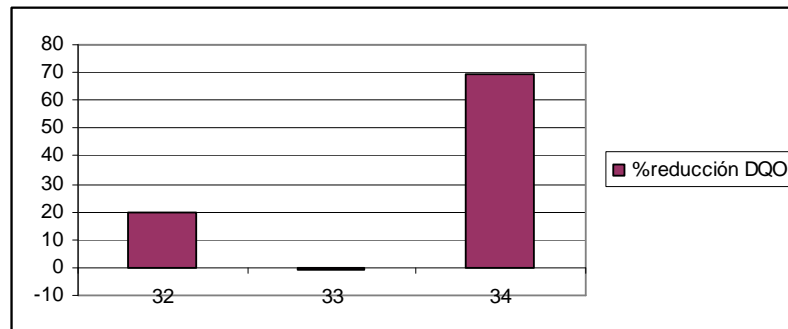


FIGURA 5.3: Porcentaje de reducción la DQO en los ensayos 32-35

A pH 5—6, después de 30 minutos la variación de COD no era muy relevante, pero a pH 3 se obtenía una reducción en la DQO cercana al 20% (ensayo 32). Esto podría deberse a que pH 5-6 el hierro está precipitado en su hidróxido correspondiente. A pH 3 se evita este hecho y el catalizador puede actuar en condiciones más favorables. Considerando entonces como óptimo el pH ácido, se decidió aumentar el tiempo de tratamiento a 60 minutos ya que a 30 minutos el peróxido de hidrógeno residual era todavía de 10 mg/l (la metodología de medida del peróxido remanente puede consultarse en el Anexo I). Tras este aumento de tiempo (ensayo 34), el peróxido residual continuaba en los mismos órdenes de concentración (posiblemente por las reacciones improductivas descritas en el apartado 3.2). Sin embargo, el rendimiento de eliminación de la materia orgánica atendiendo a la DQO era casi del 70%.

Por tanto, las condiciones óptimas encontradas para la realización del tratamiento foto-Fenton en cámara solar son las recogidas en la tabla 5.4:

TABLA 5.4: Condiciones óptimas del tratamiento foto-Fenton en cámara solar

Parámetro	pH	[Fe] (mg/l)	[H ₂ O ₂] (mg/l)	tiempo (min)
Valor	3	2	25	60

5.2.- Estudio de la influencia de la luz

Otro de los parámetros críticos es la influencia de la luz. De este modo se quiso estudiar la influencia que tenía en el proceso las distintas fuentes de aporte de fotones. Los experimentos optimizados en cámara solar (apartado 5.12), se realizaron con lámpara UV, con luz solar natural y en oscuridad total para comparar los rendimientos de reducción de la DQO (*Anexo V, ensayos 34, 36-38*).

Como puede verse en la figura 5.4, donde se representa el porcentaje de reducción de la DQO frente al tiempo, los mayores rendimientos de eliminación se producen con cámara solar y con lámpara UV. En el caso de luz solar natural y oscuridad total, las cinéticas son mucho más lentas. Analizando por separado, se puede ver que la utilización de la lámpara UV mejora la cinética a tiempos cortos (0-30 min) mientras que para una hora, es más eficaz la cámara solar.

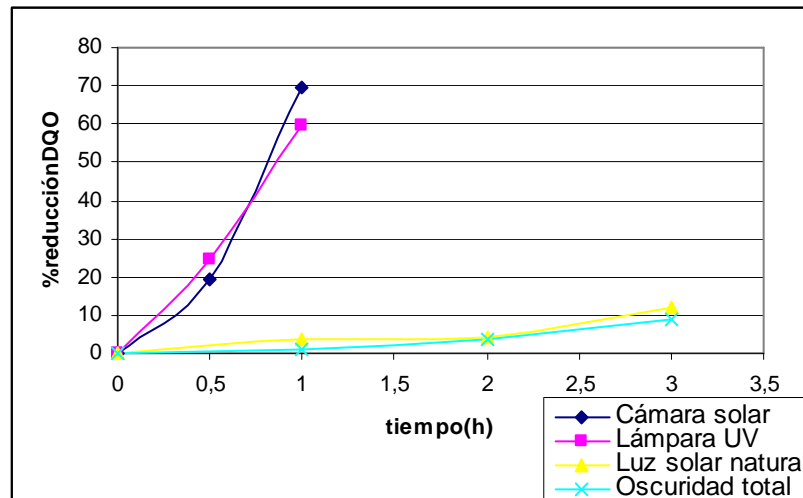


FIGURA 5.4: Porcentaje de reducción DQO para distintas fuentes de fotones

Analizando los casos de cinética más lenta, es decir, luz solar natural y oscuridad total, en la figura 5.5 se observa que a tiempos mucho más altos (24 horas) se consiguen rendimientos de reducción de la DQO de 20,5 y 15,7% respectivamente, mucho menores si se comparan con el 69,5% y 59,6% de reducción de la DQO en cámara solar y lámpara UV, respectivamente, en 1 hora.

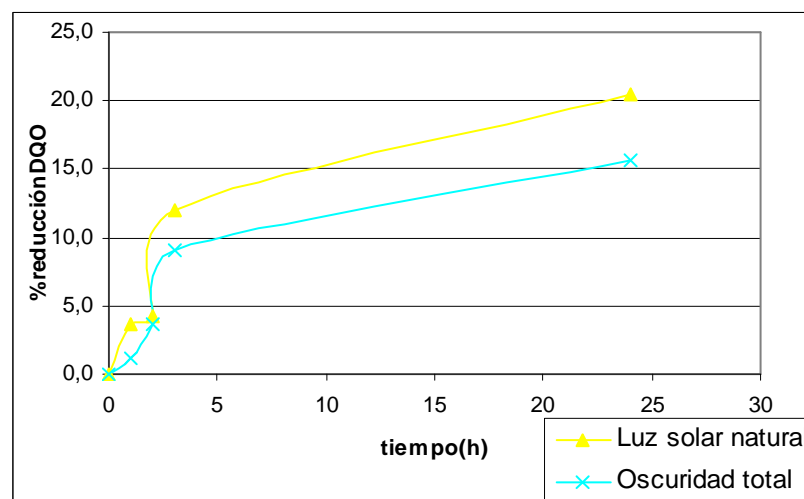


FIGURA 5.5: Porcentaje de reducción DQO con luz solar y oscuridad total en 24 horas

Atendiendo a los datos obtenidos, se utilizará la cámara solar al ser la fuente que mejor rendimientos de eliminación de la DQO produce.

5.3.- Aplicación del tratamiento sobre muestra fortificada

Con el tratamiento óptimo expuesto y en las condiciones de la tabla 5.4 se llevó a cabo el proceso foto-Fenton en cámara solar sobre la muestra fortificada (*Anexo V*, ensayo 39). Los resultados de los análisis de parámetros físico-químicos se muestran en la tabla 5.5.

TABLA 5.5: Resultados de la caracterización de la muestra fortificada

pH	3	
[Fe] (mg/l)	2	
[H₂O₂] (mg/l)	25	
cámara solar	60 min	
	Inicial	foto-Fenton
pH	7,8	2,98
conductividad	621	983
turbidez	26,58	27,5
s.s.	8,5	5
alcalinidad	175	5
Fe	0	1,55
COD	83,5	81,1
DQO	318	252
Toxicidad	7%	94%
H ₂ O ₂ residual(mg/l)		10

Como se puede observar en la tabla, tras la el tratamiento foto-Fenton se consigue una reducción de los sólidos en suspensión, COD y la DQO de la muestra. Realizando un ensayo de toxicidad sobre la muestra fortificada, se observa un resultado final de un 94% de inhibición. Este aumento podría deberse al peróxido de hidrógeno remanente en la muestra.

Se analizó la muestra fortificada por los métodos descritos en el apartado 4.3 para cuantificar la degradación de cloroformo, 4-t-octilfenol y plaguicidas. En la figura 5.6 se muestra el porcentaje de eliminación de cloroformo y 4-t-octilfenol y en la figura 5.7, el porcentaje de eliminación de los 10 plaguicidas objeto de estudio.

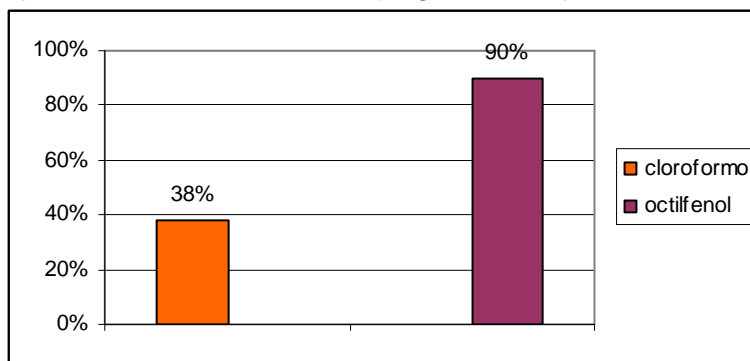


FIGURA 5.6: Porcentaje de eliminación de cloroformo y 4-t-octilfenol en la muestra fortificada

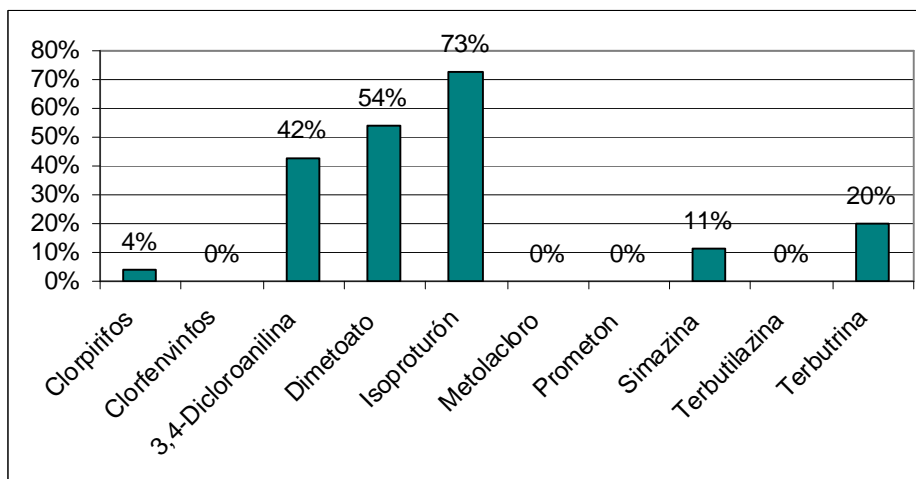


FIGURA 5.7: Porcentaje de eliminación de plaguicidas en la muestra fortificada

Como se observa en la figura 5.6, el tratamiento foto-Fenton consigue unos rendimientos de eliminación del cloroformo y 4-t-octilfenol del 38% y 90% respectivamente. Por otro lado, en la figura 5.7 se muestra como el tratamiento foto-Fenton en las condiciones aplicadas, es altamente eficaz en la degradación de la 3,4-dicloroanilina, dimetoato e isoproturón consiguiéndose en este último una eliminación del 73%. Se consiguen rendimientos de eliminación más bajos para clorpirifos, simazina y terbutrina mientras que para los clorfenvinfos, metolaclo, prometón y terbutilazina no se observa degradación alguna de los mismos. En el caso de clorpirifos, los resultados obtenidos no concuerdan con los de Murillo et al., (2010), ya que estos autores conseguían degradaciones del 98% en experimentos foto-Fenton durante 15 minutos de tratamiento.

5.4.- Análisis de costes

En este apartado se analizan los costes que conlleva la aplicación del tratamiento terciario (proceso Fenton) sobre un efluente de EDAR. Los costes asociados serán únicamente por la adición de reactivos, no teniendo en cuenta otros aspectos como las infraestructuras, equipos, personal, etc.

Los reactivos utilizados son, además de catalizador de hierro y peróxido de hidrógeno necesarios para el proceso Fenton, ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. El ácido se utiliza para conseguir el pH adecuado que requiere el proceso (16 L/m^3) y la sosa para devolver al efluente a la neutralidad necesaria ($5,6 \text{ L/m}^3$) para los usos a los que vaya destinado tras el proceso de regeneración.

En la tabla 5.7 se muestran los costes de los reactivos utilizados en el tratamiento:

TABLA 5.7: Costes de reactivos utilizados

Reactivo	Precio	Empresa
H_2O_2 (30%)	0,21 €/kg	FMC Foret, Zaragoza
FeCl_3 (40%)	0,20 €/kg	Adiego Hermanos, Zaragoza
HCl	0,03 €/kg	Adiego Hermanos, Zaragoza
NaOH (25%)	0,26 €/kg	Adiego Hermanos, Zaragoza

Los costes de cada reactivo se muestran a continuación:

- Peróxido de hidrógeno

$$25 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{kg}}{\text{L}} \right) \times \frac{100}{30} \times 0,21 \left(\frac{\text{€}}{\text{kg}} \right) = 1,75 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{€}}{\text{L}} \right) = 1,75 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right)$$

- Cloruro de hierro (III)

$$2 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{kgFe}}{\text{L}} \right) \times \frac{162,21 \left(\text{kg FeCl}_3 / \text{kmol} \right)}{55,84 \left(\text{kgFe} / \text{kmol} \right)} \times \frac{100}{40} \times 0,20 \left(\frac{\text{€}}{\text{kg}} \right) = 2,9 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{€}}{\text{L}} \right) = 2,9 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right)$$

- Ácido clorhídrico

$$16 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) \times 1,18 \left(\frac{\text{kg}}{\text{L}} \right) \times 0,03 \left(\frac{\text{€}}{\text{kg}} \right) = 0,566 \left(\frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right)$$

- Hidróxido de sodio

$$5,6 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) \times 1,27 \left(\frac{\text{kg}}{\text{L}} \right) \times \frac{100}{25} \times 0,26 \left(\frac{\text{€}}{\text{kg}} \right) = 6,563 \left(\frac{\text{€}}{\text{m}^3} \right)$$

Con estos datos se puede estimar que bajo este tratamiento el coste unitario por metro cúbico en cuanto a la adición de reactivos sería de 0,02 €/m³ mientras que para acondicionar los valores de pH, el coste sería de 7,13 €/m³. Este proceso, atendiendo sólo al coste de los reactivos propios del tratamiento Fenton, es mucho menos costoso que procesos fotoquímicos como UV, UV/TiO₂, O₃/UV/H₂O₂ (Beltrán et al., 2001).

6.- Conclusiones

A continuación se recogen las principales conclusiones del presente trabajo:

- Teniendo en cuenta las concentraciones habituales de cada compuesto en aguas de salida de EDAR según bibliografía y, por otro lado, los valores obtenidos en el análisis de aguas de salida de cinco EDAR municipales de la Cuenca del Ebro, incluyendo la que se presenta en esta memoria, se concluyó que las sustancias peligrosas más representativas eran cloroformo, 4-t-octilfenol y 10 plaguicidas (clorpirifos, clorfenvinfos, 3,4-dicloroanilina, dimetoato, isoproturon, metalocloro, prometon, simazina, terbutilazina y terbutrina).

- En el estudio del tratamiento Fenton se observó que los sólidos en suspensión y la turbidez no suponían una variable influyente en el proceso en la reducción de COD. Por esto, se puede decir que no es necesario filtrar las muestras previamente al tratamiento.

- En el estudio de las condiciones óptimas del tratamiento foto-Fenton en cámara solar se concluyó que el pH de trabajo más adecuado era ácido ($\text{pH} = 3$), la concentración de catalizador de hierro, 2 mg/L, resultando indistinto el uso de FeCl_3 o FeSO_4 en cuanto a la degradación de materia orgánica. La relación catalizador/ H_2O_2 en peso utilizada fue de 1:12,5 siendo el tiempo de tratamiento óptimo de 60 minutos. En cuanto a la dosificación de reactivos, se observó que lo más adecuado era la adición del H_2O_2 al inicio del proceso.

- En el estudio de la influencia que tenía en el proceso la fuente de luz aplicada se observó que la utilización de lámpara UV proporcionaba cinéticas más rápidas a tiempos cortos mientras que la cámara solar suponía mejores rendimientos de eliminación de la DQO a tiempos más largos (69,5% en 60 minutos). Utilizando luz solar natural y en oscuridad total durante 24 horas solamente se consiguieron reducciones de DQO entre 15-20%.

- Se estudió la degradación de sustancias peligrosas aplicando el tratamiento foto-Fenton óptimo en cámara solar. Tras el mismo, se consiguieron porcentajes de degradación del cloroformo del 38% y 90% del 4-t-octilfenol. El comportamiento de los plaguicidas fue distinto. Para el isoproturon, dimetoato y 3,4-dicloroanilina se observaron porcentajes de eliminación del 73, 54 y 42% respectivamente. Otro segundo grupo de plaguicidas fue menos degradado: terbutrina, simazina y clorpirifos con 20, 11 y 4% respectivamente. Por otro lado, clorfenvinfos, metolacloro, prometon y terbutilazina no se degradaron durante el proceso.

- Este tratamiento supone unos costes de operación únicamente por la adición de reactivos propios del tratamiento Fenton de 0,02 €/m³ y por la acondicionación de pH 7,13 €/m³. Este proceso, atendiendo sólo al coste de los reactivos, es mucho menos costoso que los fotoquímicos como UV, UV/TiO₂, O₃/UV/H₂O₂.

7.- Bibliografía

- Acero J. L., Real F. J., Benitez F. J., González A. "Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes". *Water Research*, 42, 3198-3206, (2008).
- Al-Hayek N., Doré M. "Oxidation of organic compounds by Fenton's reagent: possibilities and limits". *Environment Technology Letters*, 6 (1), 37-50, (1985).
- Amigó J., Buhigas G., Ortega E. "Caracterización de la degradación de Sulfametazina mediante Foto-Fenton". Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería Química, Universidad de Barcelona, (2001).
- Andreatti R., Caprio V., Insola A., Marotta R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today*, 53, 51-59, (1999).
- Badawy M.I., Montaser Y.G., Tarek A. "Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater". *Desalination*, 194, 166-175, (2006).
- Barbeni M., Minero C., Pelizzetti E., Borgarello E., Serpone N. "Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent ($Fe^{2+} + H_2O_2$)". *Chemosphere*, 16, 2225-2237, (1987).
- Beltrán-Heredia J., Domínguez J. R., Torregosa J., Peres J. A.. "Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters". *Water Research*, 35, 1077-1085, (2001).
- Benitez F. J., Acero J. L., Real F.J. "Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation". *Journal of Hazardous Materials B89*, 51-65, (2005).
- B.O.E., 2000. Real Decreto 995/2000, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, aprobado por el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril. B.O.E. número 147 de 20/06/2000.
- B.O.E., 2007. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. B.O.E. número 294 de 8/12/2007.
- Bourrouet A., García J., Mujeriego R., Peñuelas G. "Faecal bacteria and bacteriophage inactivation in a full-scale UV disinfection system used for wastewater reclamation". *Water Science and Technology*, 43(10), 187-194, (2001).
- Bozzi M., Bianchi M., Sciandra F. "Structural characterization by NMR of the nativity unfolded". *Biochemistry*, 42, 13717-13723, (2003).
- Bravcon M., Franko M., Trebse P. "Photodegradation of organophosphorus insecticides – Investigations of products and their toxicity using gas chromatography–mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay". *Chemosphere* 67, 99-107, (2007).
- Bueno J. L. "Contaminación e Ingeniería Ambiental. Contaminación de las Aguas". Ed. F.I.C.Y.T., (1997).
- Díez M. "Aplicación de procesos Fenton/foto-Fenton en la regeneración de aguas depuradas". Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería Técnica Industrial, Universidad de Zaragoza, (2009).
- D.O.C.E., 1991. Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas. D.O.C.E. nº L 135, de 30.05.91.
- D.O.C.E., 2000. Decisión 2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2001 por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE.

- D.O.C.E., 2006. Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. D.O.C.E. L 372 de 27.12.2006.
- Drakopoulou S., Terzakis S., Fountoulakis M.S., Mantzavinos D., Manios T. "Ultrasound-induced inactivation of gram-negative and gram-positive bacteria in secondary treated municipal wastewater". *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 629-634, (2009).
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation". *Water Research*, 36, 1034-1042, (2002).
- Farré M. J., Brosillon S., Doménech X., Peral J. "Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189, 364-373, (2007).
- Farré M., Klöter G., Petrovic M., Alonso C., López de Alda M. J., Barceló D. "Identification of toxic compounds in wastewater treatment plants during a field experiment". *Analytica Chimica Acta*, 456, 19-30, (2002).
- Faust B. C., Hoigné J. "Photolysis of iron (III)-hydroxyl complexes as sources of hydroxyl radicals in clouds, fog and rain". *Atmospheric Environment*, 24, 79-89, (1990).
- Fenton H.J.H. "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron". *Journal of Chemistry Society* 65, 899-910, (1894).
- Folch M., Alcalde L., Tapias J. C. "Secondary effluent reclamation: combination of pre-treatment and disinfection technologies". *Water Science and Technology*, 57, 1963-1968, (2008).
- Forero J. E., Ortiz O. P., Rios F. "Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de la refinería". *CT&F Ciencia Tecnología y Futuro*, 3, 97-109, (2005).
- Ghaly M, Hartel G, Mayer R, Haseneder R. "Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process". *Waste Management*, 21, 41-47, (2001).
- Glaze W.H. "Drinking water treatment with ozone". *Environmental Science and Technology*, 21, 224-230, (1987).
- Gómez B. "Aplicación de procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas de salida de EDARs." Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería Técnica Industrial, Universidad de Zaragoza, (2010).
- González S., Petrovic M., Barceló D. "Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain)". *Journal of Chromatography A*, 1052, 111-120, (2008).
- Hassani M. "Estudio de los mecanismos de ensuciamiento y bioensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa en la regeneración de las aguas residuales urbanas. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, (2007).
- Hassanli A. M., Ebrahimizadeh M. A., Beecham S., "The effects of irrigation methods with effluent and irrigation scheduling on water use efficiency and corn yields in an arid region". *Agricultural Water Management*, 96, 93-99, (2009).
- Hernando M.D., Malato O., Farré M., Fernández-Alba A.R., Barceló D. "Application of ring study: Water toxicity determinations by bioluminescence assay with *Vibrio fischeri*". *Talanta*, 69, 370-376, (2006).
- Ibarz C., Lanao M., Miguel N., Ovelleiro J. L. IOA-IUVA World Congress Los Angeles, California, (2007a).

- Ibarz C., Lanao M., Miguel N., Ormad M. P., Ovelleiro J. L.. International Conference & Exhibition. Sustainable Agri-Food Industry. Use of Ozone & Related Oxidants. Valencia, (2007b).
- Ibarz C., Lanao M., Miguel N., Ormad M. P., Ovelleiro J. L. 1 st International Congress on Green Process Engineering. Toulouse, (2007c).
- Kalavrouziotis I. K., Koukoulakis P. H., Sakellariou-Makrantonaki M., Papanikolaou C. "Effects of treated municipal wastewater on the essential nutrient interactions in the plant of *Brassica oleracea* var. *Italica*". Desalination, 242, 297-312, (2009).
- Kang N., Lee D.S., Yoon J. "Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols". Chemosphere 47, 915-924, (2002).
- Katsoyiannis and Samara. "Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal". Water Research, 2685-2698, (2006).
- Kim S. M., Geissen S. U., Vogelpohl A. "Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction". Water Science and Technology, 35, 239-248, (1997).
- Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Gratzel M. "Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment". Applied Catalysis B: Environmental, 3, 85-99, (1993).
- Kusic H., Koprivanac N., Bozic A. L. "Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies". Chemical Engineering Journal, 123, 127-137, (2006).
- Kuster M., López de Alda M. J., Hernando M. D., Petrovic M., Martín-Alonso J., Barceló D. "Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens, and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)". Journal Hydrology 358, 112-123, (2008).
- Lanao M., Ormad M. P., Goñi P., Miguel N., Ovelleiro J. L. International Conference & Exhibition. Sustainable Agri-Food Industry. Use of Ozone & Related Oxidants. Valencia, (2007a).
- Lanao M., Ormad M. P., Ibarz C., Martínez M. C., Ovelleiro J. L. 1 st International Congress on Green Process Engineering. Toulouse, (2007b).
- Llorente C., Leyda L., Costa S., Sala, L. "Tratamiento avanzado con membranas del efluente secundario de la EDAR de Castell-Platja d'Aro (Costa brava, Girona)". Jornadas Técnicas de Gestión de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales, (2005).
- Maldonado M. I. CIEMAT. Plataforma Solar de Almería. Jornada Técnica Estaciones de Tratamiento de Aguas, Zaragoza (2010).
- Manzano M. A., Perales J. A., Sales D., Quiroga J.M. "Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils". Chemosphere, 57, 645-654, (2004).
- Mara D., Cairncross S. "Guidelines for the safe use of wastewater and excreta in agriculture and aquaculture: measures for public health protection". Organización Mundial de la Salud, Ginebra (Suiza), (1989).
- Martínez, López. "Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso". Terra 19: 9-17, (2001).
- Martínez F., Melero J. A., Botas J. A., Pariente M. I., Molina R. "Treatment of phenolic effluents by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation over $Fe_2O_3/SBA-15$ extruded catalyst in a fixed-bed reactor". Industrial & Engineering Chemistry Research 46, 4396-4405, (2007).

- Miguel, N. *“Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada”*. Tesis Doctoral. Zaragoza, (2010).
- Miguel N., Ormad M. P., Ibarz C., Lanao M., Ovelleiro J. L. International Conference & Exhibition. Sustainable Agri-Food Industry. Use of Ozone & Related Oxidants. Valencia, (2007a).
- Miguel N., Ormad M. P., Ibarz C., Lanao M., Ovelleiro J. L. IOA-IUVA World Congress Los Angeles, California, (2007b).
- Molleda P., Blanco I., Ansola G., Luis E. *“Removal of wastewater pathogen indicators in a constructed wetland in Leon, Spain”*. Ecological Engineering, 33, 252-257, (2008).
- Moreno M., Navarrete P., Virgós L. *“Conceptos básicos de microbiología de las aguas subterráneas”*. Instituto Tecnológico Geominero de España, (1998).
- Mosteo R., Ormad M. P., Ibarz C., Ovelleiro J. L. *“Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery”*. Applied Catalysis B: Environmental, 66, 58-63, (2006a).
- Mosteo R., Ormad M. P., Mozas E., Sarasa J., Ovelleiro J. L. *“Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process”*. Water Research, 40, 1561-1568, (2006b).
- Mujeriego R. *“Manual práctico de riego con agua residual municipal regenerada”*. Ed. R. Mujeriego. Universidad Politécnica de Cataluña, (1990).
- Murillo R., Sarasa J., Lanao M., Ovelleiro J.L. *“Degradation of chlorpyrifos in water by advanced oxidation processes”*. Water Science & Technology, 10, 1-6, (2010).
- Murray C., Parsons S. A. *“Removal of NOM from drinking water: Fenton’s and photo-Fenton’s processes”*. Chemosphere, 54, 1017-1023, (2004).
- Muñoz I., Gómez M. J., Molina-Díaz A., Huijbregts M. A. J., Fernández-Alba A. R., García-Calvo E. *“Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment”*. Chemosphere, 74, 37-44, (2008).
- Nelson J., Bishay F., Van Roodsebar A., Ikonomon M. *“The use of in vitro bioassays to quantify endocrine disrupting chemicals in municipal wastewater treatment plant effluents”*. Science of the Total Environment, 374, 80-90, (2007).
- Neyens E., Baeyens J. A. *“A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique”*. Journal of Hazardous Materials, B89, 33-50, (2003).
- Nogueira R. F. P., Mirela C. O., Paterlini W. C., *“Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate”*. Talanta, 66, 86-91, (2005).
- Ormad M. P., Ratia S., Gracia M. M., Sarasa J., Ovelleiro J. L. *“Degradación del tricloroetileno mediante tecnología Fenton”*. Tecnología del Agua, 252, 48-55, (2004).
- Peñuela G. A., Barceló D. *“Comparative degradation kinetics of alachlor in water by photocatalysis with FeCl₃, TiO₂ and photolysis, studied by solid-phase disk extraction followed by gas chromatographic techniques”*. Journal of Chromatography A, 754, 187-195, (1996).
- Radjenović J., Petrović M., Barceló D. *“Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment”*. Water Research, 43, 831-841, (2009).

- Rivas F. J., Beltrán F. J., García-Araya J. F., Navarrete V., Gimeno O. "Co-oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton's like system $Fe(III)/H_2O_2$ ". Journal of Hazardous Materials B91, 143-157, (2002).
- Santos, J. L., Aparicio M., Callejón M., Alonso E. "Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain)." Journal of Hazardous Materials, 164, 1509-1516, (2009).
- Sarasa J., Llabrés T., Ormad M. P., Mosteo R., Ovelleiro J. L. "Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate". Journal of Hazardous Materials, 136, 874-881, (2006).
- Tan B. L. L., Hawker D. W., Müller J. F., Leusch F. D. L., Tremblay L. A., Chapman H. F. "Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia". Environmental International, 33, 654-669, (2007).
- Tang W. Z., Huang C. P. "2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent". Environmental Technology 17, 1371-1378, (1996).
- Wadeley S. and Waite T. D. "Fenton processes in water and wastewater treatment". Parsons (Ed), IW A Press, (2004).
- Walling C. "Fenton's reagent revisited". Accounts. Chemical Research, 9, 125-131, (1975).
- Wang C., Wang Y., Kiefer F., Yediler W., Zijian Wang A. "Ecotoxicological and chemical characterization of selected treatment process effluents of municipal sewage treatment plant". Ecotoxicology and Environmental Safety, 56, 211-217, (2003).
- Wang Q., Lemley A. T. "Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment". Water Research, 36, 3237-3244, (2002).
- Watts R., Bottenberg H. Environmental Science Technology, 33, 3432-3437, (1999).
- Wéry N., Lhoutellier C., Ducray F., Delgenès J. P., Godon J. J. "Behaviour of pathogenic and indicator bacteria during urban wastewater treatment and sludge composting, as revealed by quantitative PCR". Water Research, 42, 53-62, (2008).
- Yates M. V., Gerba C. P. "Microbial considerations in wastewater reclamation and reuse. Wastewater Reclamation and Reuse". Water Quality Management Library, 10, 437-488, (1998).
- Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laub D., Kiwi J. "Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO_2/TiO_2 coating". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 244, 160-167, (2006).

