

Proyecto Fin de Carrera



ELIMINACIÓN DE ENTEROCOCOS EN AGUAS DE SALIDA DE DEPURADORAS MEDIANTE PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON

Realizado por:

Saskia Louwen Pérez

Director: Jorge Rodríguez Chueca

Ponente: M^a Peña Ormad Melero

Ingeniería Química

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza



Septiembre 2010

AGRADECIMIENTOS:

Me gustaría dar las gracias...

- A mis padres por su continuo esfuerzo para que yo tuviera siempre las mejores oportunidades. Gracias por vuestro cariño y apoyo. También a Curro por estar siempre dispuesto a hacerme salir de la rutina de escribir la memoria. A Nené por su inagotable cariño y por su interés en mi trabajo.
- A Jorge por sus siempre acertados consejos y por su inestimable ayuda. Gracias por ser ante todo un amigo.
- A Peña por darme la posibilidad de implicarme en un proyecto tan interesante y por su ayuda especialmente en los momentos más delicados.
- A mis compañeros de laboratorio por los buenos momentos vividos juntos, así siempre es más fácil y agradable trabajar. Andrea por su infinita paciencia y dedicación. Diego por su sentido del humor y apoyo. Isabel por su siempre agradecida ayuda y compañía. Nati por estar siempre ahí para todo lo que se le necesita. Tamara por sus ataques de risa contagiosos. Ana y Lorena por vuestros puntos de locura.
- A mis amigos por sus continuos ánimos, muy en especial a Lorena y Anais por estar siempre ahí, en los buenos y en los malos momentos, por escucharme cuando lo he necesitado y por todos esos momentos de locura.
- A mis compañeros de clase, amigos ante todo y en estas últimas fechas también “compañeros de miserias” en esto de escribir el proyecto. Gracias por vuestro apoyo, consejos y cariño.
- A mi “familia” del SPK por hacerme vivir una experiencia inolvidable junto a vosotros. Siempre os voy a tener presentes Malditos y Malditas. Se os quiere y se os echa de menos.
- 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 aquellos que han formado parte de mi vida de una forma u otra y que han hecho posible el llegar hasta aquí.

ELIMINACIÓN DE ENTEROCOCOS EN AGUAS DE SALIDA DE DEPURADORAS MEDIANTE PROCESOS FENTON Y FOTO-FENTON

RESUMEN

El desarrollo de la sociedad actual implica un aumento en la demanda de agua, lo que unido a la progresiva disminución de los recursos hídricos ha llevado a la necesidad de reutilizar el agua como una posible solución para incrementar los recursos existentes. Para que esta reutilización sea posible el agua ha de someterse a un tratamiento de regeneración a la salida de las Estaciones de Depuración de Aguas Residuales (EDARs). Este tratamiento dependerá del uso final que se le quiera dar al agua regenerada puesto que ha de cumplir los requisitos exigidos por la legislación vigente, en este caso el RD 1620/2007, y estos requisitos varían según la actividad a la que se vaya a destinar el agua.

Uno de los factores de mayor riesgo asociados a esta reutilización del agua es la exposición del hombre a agentes biológicos, como son las bacterias patógenas, puesto que causan enfermedades de origen hídrico con altos porcentajes de morbilidad entre la población, por lo que es necesario el control microbiológico de este agua. Entre estos microorganismos destacan: las bacterias de putrefacción como las *Pseudomonas*, los indicadores fecales entre los que se encuentran *Escherichia Coli* o *Enterococcus sp*, así como los patógenos humanos.

Tras llevar a cabo la caracterización microbiológica de 5 EDARs reales se constata la presencia de las bacterias consideradas como habituales en aguas de salida de depuradoras en bibliografía. Además se comprueba también que las concentraciones de las poblaciones de las mismas se encuentran dentro del rango establecido en esas fuentes bibliográficas.

También es importante el estudio de la supervivencia de las bacterias en función de las condiciones de pH, puesto que la supervivencia permite la cuantificación del efecto de los tratamientos empleados. Para valores de pH iguales o superiores a 5 se garantiza la supervivencia bacteriana.

La reproducibilidad del método es buena puesto que el coeficiente de variación obtenido para cultivos de *Enterococcus* es de un 7%, mientras que para *E.coli* es de un 14%, por lo que podemos considerar el método como homogéneo.

En términos de desinfección, se puede decir que la presencia de peróxido de hidrógeno es fundamental como iniciador de la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) que son las encargadas de reaccionar con los componentes celulares provocando lesiones que conducen a la muerte celular, además es importante la dosis utilizada puesto que para dosis demasiado bajas o demasiado altas, ve reducido su poder desinfectante. La radiación también es favorable en términos de desinfección ya que favorece la formación de ROS. En las condiciones estudiadas, la presencia de hierro no afecta, llegando a ser incluso desfavorable su efecto en ciertas condiciones. Por su parte, un pH más bajo es más favorable en cuanto a la desinfección obtenida. El tratamiento más efectivo en cuanto a desinfección en las condiciones estudiadas, corresponde a aquel con una dosis de peróxido de hidrógeno de 20 mg/L, en ausencia de hierro, con radiación y a pH=5.

Índice

1. Introducción y objetivos.....	1
2. Regeneración de aguas residuales	5
2.1 Marco legislativo	5
2.2 Estaciones depuradoras de aguas residuales.....	5
2.2.1 Esquema de una EDAR	5
2.2.2 Características del agua de salida	6
2.3 Estaciones regeneradoras de aguas residuales: Tratamiento terciario	6
3.- Principios teóricos del tratamiento Fenton	7
3.1.- Introducción: los procesos avanzados de oxidación (POAs)	7
3.2.- Tratamiento Fenton	8
3.3.- Tratamiento foto-Fenton	9
3.4.- Variables que influyen en el proceso Fenton.....	10
3.5.- Ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton	12
4. Caracterización de muestras de salida de plantas depuradoras.....	13
4.1. Metodología analítica.....	13
4.1.1 Parámetros físico-químicos.....	13
4.1.2 Parámetros microbiológicos.....	14
4.2 Indicadores microbiológicos	16
4.3 Caracterización microbiológica del agua en las EDARs estudiadas.....	16
4.4 Agua de la planta piloto	18
4.5 Justificación del uso de la planta piloto	18
5 Procedimiento experimental.....	19
5.1 Determinación de las condiciones de operación	19
5.2 Preparación de las muestras	19
5.3 Ensayos de desinfección a escala de laboratorio.....	19
5.4 Cultivo y recuento	21

5.5 Reproducibilidad de resultados	21
6. Resultados y discusión	23
6.1 Estudio del efecto del pH	23
6.2 Resultados de desinfección	24
6.2.1 Análisis de variables	25
6.2.2 Influencia de la dosis de H_2O_2	31
6.3 Aplicación del proceso a escala real. Costes y dimensionado	33
7. Conclusiones.....	41
8. Bibliografía	43
ANEXOS	¡Error! Marcador no definido.

1. Introducción y objetivos

El agua es esencial para la vida, tanto para la existencia de las personas como para el desarrollo de sus actividades económicas. Sin embargo, el agua es muchas veces un recurso limitado a nivel mundial. A medida que la población y su nivel de vida aumentan, los recursos hídricos son escasos para abastecer las necesidades que conllevan el continuo desarrollo y crecimiento económico de la sociedad. La reutilización directa de aguas residuales se ha desarrollado en los últimos años dado que el aumento de la demanda de agua hace cada vez más patente la evidencia de la escasez de recursos hídricos.

La reutilización de aguas residuales depuradas para sustituir otros recursos hídricos convencionales depende de diferentes factores ambientales y sociales. La selección de los procesos y tecnologías necesarios para la regeneración implica el conocimiento previo del tipo de efluentes a tratar (primario, secundario o terciario), su calidad en el tiempo y la calidad exigida al agua regenerada. Lo más habitual es que se regeneren efluentes secundarios o terciarios.

Las condiciones para la reutilización de aguas residuales están establecidas en el Real Decreto 1620/2007 de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, donde se fijan los límites de algunos parámetros globales que deben cumplir estas aguas según el uso al que finalmente vayan destinadas (B.O.E., 2007). En este RD se recogen los usos admitidos y no admitidos para las aguas regeneradas así como los valores máximos de sólidos en suspensión, turbidez y *E. coli* que se permiten para dichos usos (Anexo III).

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), 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 o UV.

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., 2007; 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, 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.

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.

En este proyecto el objetivo principal es estudiar la eliminación de microorganismos en aguas de salida de EDARs mediante tratamientos Fenton y Foto-Fenton (procesos de oxidación avanzada).

En concreto, son objetivos de este proyecto los siguientes:

- Caracterizar el agua de salida de las EDARs municipales reales estudiadas para de esta forma determinar la presencia y concentración de las poblaciones bacterianas existentes.
- Recopilar información bibliográfica de las poblaciones bacterianas que comúnmente se encuentran a la salida de EDARs.
- Encontrar las condiciones de pH de trabajo que más favorecen al tratamiento pero que a su vez garantizan la supervivencia de la población bacteriana.
- Estudiar la evolución de la desinfección con la aplicación de los distintos tratamientos propuestos y la influencia de los distintos parámetros implicados (concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de hierro, radiación y pH).
- Estimar los costes de los tratamientos y plantear un posible dimensionado real.

La estructura de la memoria es la siguiente:

- Capítulo 1: Introducción y objetivos
- Capítulo 2: Regeneración de aguas residuales
- Capítulo 3: Principios teóricos del tratamiento Fenton
- Capítulo 4: Metodología analítica
- Capítulo 5: Procedimiento experimental

- Capítulo 6: Resultados y discusión
- Capítulo 7: Conclusiones
- Capítulo 8: Bibliografía
- Anexos
 - Anexo I: Microbiología de las aguas.
 - Anexo II: Estaciones depuradoras de aguas residuales.
 - Anexo III: Criterios de calidad en aguas regeneradas.
 - Anexo IV: Resultados y metodología analítica.
 - Anexo V: Metodología de la microbiología.
 - Anexo VI: Equipos.
 - Anexo VII: Caracterización microbiológica de las EDARs estudiadas.
 - Anexo VIII: Análisis de variables.

2. Regeneración de aguas residuales

2.1 Marco legislativo

Las aguas que van a ser objeto de regeneración son aquellas que se obtienen a la salida de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR). Estas aguas han de cumplir las especificaciones propuestas en la Directiva 91/271/CEE, pero pueden seguir teniendo sustancias que pueden resultar contaminantes. Por ello para su posible reutilización es preciso un tratamiento posterior. A nivel nacional la reutilización de las aguas depuradas queda legislada por el Real Decreto 1620/2007, en el cual no sólo se establece el régimen jurídico de dicha reutilización sino que también determina los criterios de calidad que han de cumplir estas aguas de acuerdo con sus posteriores usos (Anexo III) y además define los términos clave que se tratan en dicho decreto.

Uno de los principales términos que se define es el de *aguas regeneradas*, entendiéndose como tal aquellas aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que se destinan.

2.2 Estaciones depuradoras de aguas residuales

2.2.1 Esquema de una EDAR

Una estación depuradora de aguas residuales tiene como objetivo tratar aguas residuales de forma que tras ese tratamiento las aguas se adecúen a la normativa de vertidos aplicable, en este caso la Directiva 91/271/CEE. Habitualmente, una EDAR está constituida por las etapas que aparecen en la figura 2.1 y que se explican en mayor detalle en el Anexo II, aunque en algunos casos la configuración de la EDAR puede ser distinta.

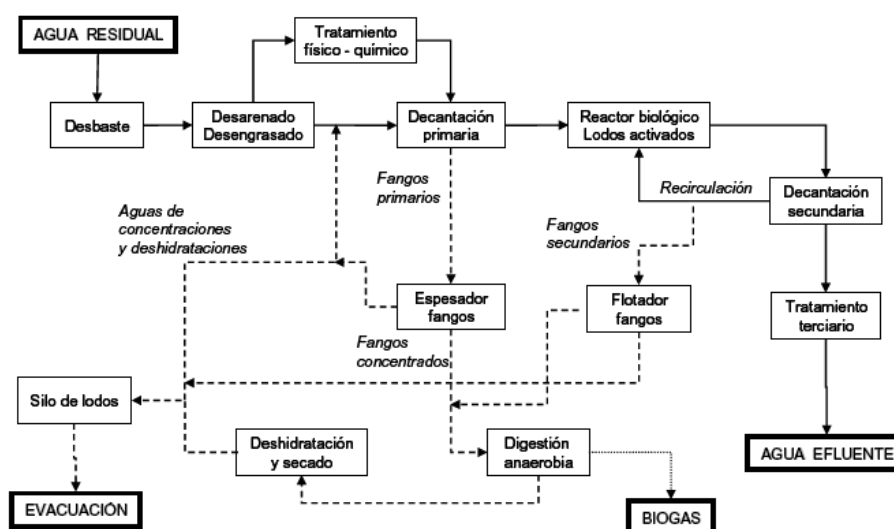


Figura 2.1: Esquema de una EDAR convencional

2.2.2 Características del agua de salida

Las características microbiológicas que presenta el agua a la salida de una EDAR de acuerdo con la bibliografía estudiada es la que se detalla en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Características del agua de salida de una EDAR

Parámetro	Valores de Bibliografía UFC/100 mL	Referencia
<i>Salmonella</i>	0 – $1,50 \cdot 10^4$	Bonadonna et al., 2001
<i>Escherichia coli</i>	$3,16 \cdot 10^4$ – $2,51 \cdot 10^5$	Folch et al., 2008
<i>Enterococcus faecalis</i>	$7,30 \cdot 10^3$ – $1,80 \cdot 10^4$	Kadam et al., 2008
<i>Staphylococcus aureus</i>	$3,70 \cdot 10^3$ – $1,70 \cdot 10^4$	Kadam et al., 2008
<i>Clostridium perfringens</i>	0 – $4,00 \cdot 10^4$	Molleda et al., 2008
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$6,40 \cdot 10^4$ – $2,80 \cdot 10^5$	Kadam et al., 2008

Sin embargo, las características que presente el agua dependen en gran medida de la procedencia de las aguas tratadas en la EDAR [Gross, 2005]. La presencia de vertidos industriales, el tipo de industria o el número de habitantes equivalentes que corresponden a la estación depuradora determinan la cantidad de bacterias presentes a la salida de la EDAR.

2.3 Estaciones regeneradoras de aguas residuales: Tratamiento terciario

Para que sea posible la reutilización del agua es preciso someterla a un proceso de regeneración de tal forma que sus características, entre ellas las microbiológicas, se adecúen, según su uso, a lo establecido por el Real Decreto 1620/2007. Este proceso consiste en someter a las aguas depuradas a un tratamiento posterior adicional o complementario. Este proceso tiene lugar en unas instalaciones denominadas Estaciones Regeneradoras de Aguas Residuales (ERAR), siendo su esquema más habitual el mostrado en la figura 2.2.

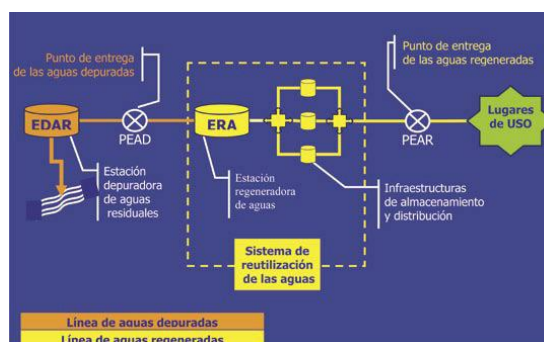


Figura 2.2: Esquema del proceso de regeneración de aguas residuales (Fuente: www.mma.es, 2010)

3.- Principios teóricos del tratamiento Fenton

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

Actualmente se está investigando sobre la eficacia de los procesos avanzados de oxidación (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.

Los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) 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

Especie	F_2	$\bullet\text{OH}$	O atómico	O_3	H_2O_2	MnO_4^{2-}	Cl_2	ClO_2
$E_0(\text{V}, 25^\circ\text{C})$	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 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$), Foto-Fenton ($\text{h}\nu/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$), Fotocatálisis ($\text{TiO}_2/\text{h}\nu/\text{H}_2\text{O}_2$), Ozonización (O_3 , O_3/UV y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), luz ultravioleta (UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (Figura 3.1). 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].

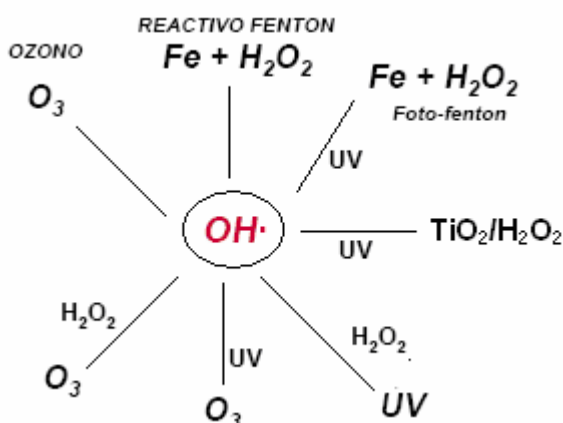


Figura 3.1: Principales procesos de oxidación avanzada

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. Asimismo, 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 costes de operación. Éstos son relativamente altos en comparación con los tratamientos 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, 1894] 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 eliminación de microorganismos 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.

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



Esta reacción ocasiona daños en las actividades vitales de las células al reaccionar con el hierro intracelular (Figura 3.2), puesto que se cataliza la producción de especies reactivas de oxígeno [Keyer & Imlay, 1996].

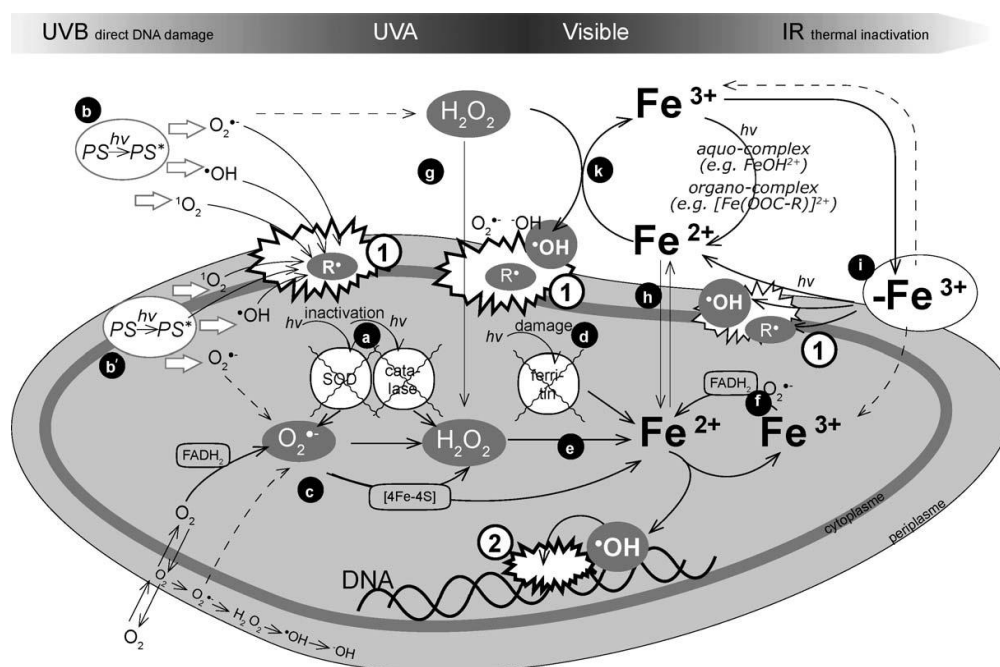


Figura 3.2: Efecto de la reacción Fenton en la célula [Spuhler et al., 2010]

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

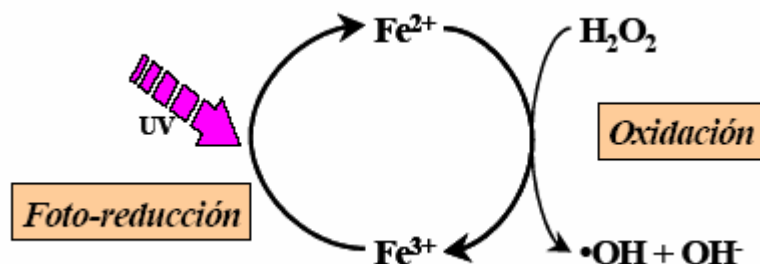


Figura 3.3: Mecanismo de reacción Foto-Fenton

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.

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 se consigue captar toda la radiación directa y difusa 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 una serie de 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]. En trabajos reciente sobre Foto-Fenton, se utiliza una dosis de 0,6 ppm de hierro y 10 ppm de H_2O_2 al trabajar a pH neutro [Rincón & Pulgarín, 2005]

- Dosificación: La relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{compuesto}$ 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 desinfección porque al no haber un exceso de reactivo no se produce la reacción improductiva entre la especie hidroxilo 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 [Moncayo-Lasso et al., 2009] 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 [Malato et al., 2009; Szpyrkowicz et al., 2001].
- 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 & 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]. La agitación favorece que el medio de reacción esté en contacto con el aire oxigenándose mejor, lo que desencadena la auto-oxidación de las flavoproteínas celulares (FADH_2) que provoca la liberación de Fe^{2+} celular y la formación de nuevos radicales hidroxilo, viéndose favorecida la desinfección [Spuhler et al., 2010].
- 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]. La radiación de mayor energía corresponde a la UV-C que es la responsable de los daños en el ADN celular, mientras que las UV-A y la UV-B son absorbidas por los cromóforos celulares pudiendo resultar letales así como mutagénicas [Malato et al., 2009] (Figura 3.4).

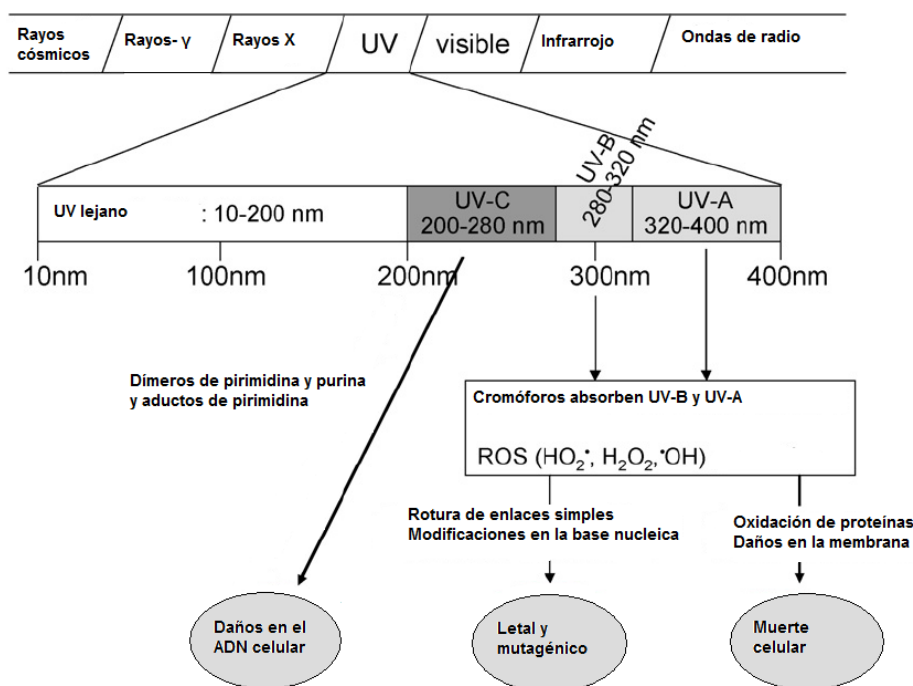


Figura 3.4: Daños de la radiación UV sobre las células

3.5.- Ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton

Las principales ventajas de este proceso avanzado de oxidación es que las sales de hierro son abundantes y no tóxicas, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. Además presentan ventajas en comparación con las técnicas usadas convencionalmente como métodos de desinfección [Richardson et al., 2007]. Por un lado, no se forman compuestos clorados como en técnicas tradicionales como la cloración y, por otro lado, 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. Caracterización de muestras de salida de plantas depuradoras

4.1. Metodología analítica

4.1.1 Parámetros físico-químicos

En cada experimento se controlan una serie de parámetros físico-químicos de la muestra antes y después de someterla a los procesos de desinfección estudiados. Estos parámetros se presentan en la tabla 4.1, así como la instrumentación y metodología consideradas.

Tabla 4.1: Instrumentación y metodología para la caracterización de las muestras de agua.

Parámetro	Instrumento	Marca	Modelo	Error	Norma
pH	pH-metro	Crison	GLP 21	≤ 0.02 pH	Método 4500HB (Standard Methods)
Sólidos en suspensión	Fotómetro Multi-parámetro	Hach Lange	DR 2800	$\leq 0,1$ mg/L	Método 2540D (Standard Methods)
Turbidez	Turbidímetro	Hanna	LP 2000	0.2 NTU	UNE-EN-ISO 7027:2001
Conductividad	Conductivímetro	Crison	Basic 30	$\leq 0.5^{\circ}\text{C}$	UNE-EN 27888:1994
Demanda química de oxígeno (DQO)	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	± 1 mg/L	Adaptación del método 410.4 de EPA

La metodología utilizada se explica con mayor detalle en el Anexo IV, así como los instrumentos utilizados en la experimentación.

4.1.2 Parámetros microbiológicos

Equipos

Los equipos utilizados durante la experimentación se enumeran en la tabla 5.2, existiendo una explicación más detallada de los mismos en el Anexo VI. Es importante destacar que todo el material de vidrio y los medios de cultivos son preparados en el autoclave a 121 °C y 1 bar de presión durante 15 minutos para lograr su completa esterilización.

Tabla 4.2: Equipos utilizados durante el proceso de experimentación

Instrumento	Marca	Modelo	Función
Estufas de cultivo	J.P. Selecta	INCUDIGIT 36 L	Cultivo bacteriológico
Autoclave	J.P Selecta	437-P	Esterilización del material
Microscopio óptico	Zeiss	Axiostar Plus	Pruebas de confirmación bacteriológicas
Equipo de filtración por membranas	Millipore	Sistema Microfil	Análisis microbiológico
Cámara solar	Atlas	Suntest CPS+/XLS	Tratamiento foto-Fenton
Cabina de flujo laminar	Cruma	670-FL	Esterilización del material

Medios de cultivo

Un medio de cultivo consiste en un material nutritivo artificial elaborado para el crecimiento de microorganismos en un laboratorio. En este caso, los medios de cultivo empleados son los siguientes:

- Ágar Nutritivo (Scharlau), para la recuperación de todo tipo de microorganismos.
- Ágar base Slanetz & Bartley (Scharlau), selectivo para *Enterococcus sp.*.
- Ágar base MacConkey (Scharlau), selectivo para *Escherichia coli*.

La composición y la preparación de los medios de cultivo citados se detallan en el Anexo V.

Métodos de siembra

Tras realizar cada experimento, se procede a analizar tanto las colonias iniciales como las supervivientes al tratamiento con el fin de poder cuantificar la eficacia de los distintos tratamientos llevados a cabo.

Los métodos de siembra que se utilizan son para las dos bacterias los mismos, cambiando únicamente el medio de cultivo y las condiciones de incubación. Estos métodos de siembra son el método de filtración de membrana, para los casos en los que la población bacteriana no sea muy elevada, y el método de siembra en superficie, cuando esta población sea mayor. Estos métodos de siembra, así como los medios de cultivo y las condiciones de incubación se detallan en mayor profundidad en el Anexo V.

Recuento de colonias

Tras el periodo de incubación, se procede al recuento de las colonias presentes en las placas. En el caso de los *Enterococcus sp.*, las colonias se presentan de color granate, cóncavas y brillantes, tal y como se aprecia en la figura 4.1. Por su parte, las colonias de *E. coli* son rosas, cóncavas y brillantes, como muestra la figura 4.2.

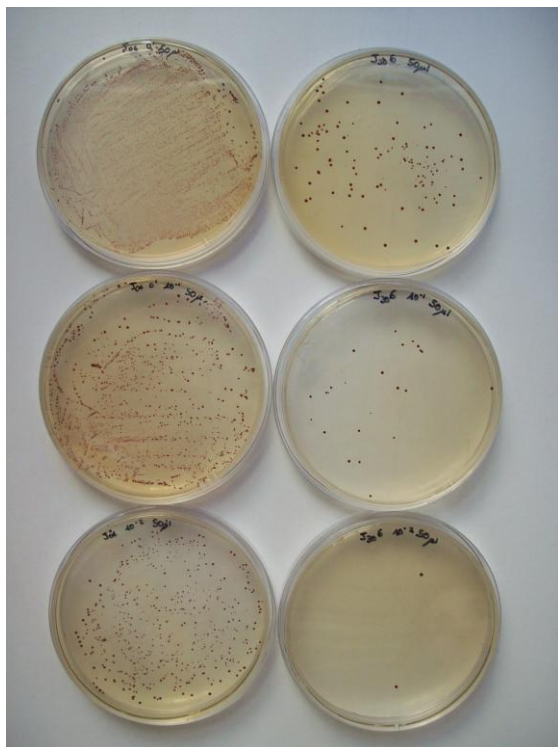


Figura 4.1: Placas con *Enterococcus sp.*



Figura 4.2: Placas con *Escherichia coli*

Los métodos de recuento en placa son indirectos, ya que se basan en el recuento de colonias en la superficie de la placa, y no en el número real de bacterias. Se asume que cada

bacteria viable forma una colonia individual. Las unidades en las que se expresa el resultado son UFC (unidades formadoras de colonias). Como la legislación está dada en UFC/100 mL, ya que se considera 100 mL como el volumen de referencia, tendremos que calcular el resultado obtenido en dichas unidades, aunque el volumen utilizado no sea de 100 mL.

Una vez obtenidos los recuentos bacterianos para los distintos experimentos, tendremos que calcular el grado de eliminación de bacterias para así determinar la eficacia del método utilizado. Esta eliminación se define de la siguiente forma:

$$\text{Eliminación} = \log \left(\frac{N_t}{N_0} \right)$$

donde N_t representa la población de bacterias existente en el instante t , mientras que N_0 representa la población inicial de bacterias. De esta forma logramos expresar el resultado en unidades logarítmicas.

4.2 Indicadores microbiológicos

Históricamente gran parte de la preocupación acerca del consumo del agua se ha relacionado con la transmisión de enfermedades mediante esta vía. Esto ha conducido a desarrollar pruebas que permitan determinar la calidad del agua. Dado el gran número de microorganismos presentes en el agua, y ante la dificultad de analizarlos de forma rutinaria en su totalidad, se recurre al estudio de aquellos microorganismos presentes en las deyecciones humanas y animales. Se conocen como microorganismos indicadores de contaminación fecal y sirven para determinar la eficacia de los tratamientos de depuración al dar una idea de la posible presencia de microorganismos patógenos.

Los microorganismos que se utilizan como indicadores fecales han de reunir una serie de características [Marín Galvín, 2003; Tortora et al., 1993]:

- Presencia siempre de una elevada cantidad de ellos en el residuo fecal humano (o en su caso, en residuos fecales de animales domésticos). Es el más importante de los criterios.
- Facilidad en su detección utilizando métodos analíticos microbiológicos simples y rápidos.
- Supervivencia en el agua del mismo modo que los patógenos.

Los distintos indicadores de contaminación fecal se explican con mayor detalle en el Anexo I.

4.3 Caracterización microbiológica del agua en las EDARs estudiadas

Se realiza un estudio de las aguas a la salida de una serie de estaciones depuradoras de aguas residuales de las cuales se comentan a continuación los resultados microbiológicos obtenidos mientras que la descripción de dichas estaciones y el procedimiento en la toma de muestras se detallan en el Anexo VII.

La tabla 4.1 presenta los valores detectados para las distintas EDARs estudiadas. Estos valores se han de comparar con los obtenidos en el estudio de la bibliografía especializada que se presenta en el apartado 2.2.2. En líneas generales los valores obtenidos tras la realización de los correspondientes análisis microbiológicos son los esperados tanto en concentración como en cuanto al tipo de bacterias halladas para el agua de salida de una estación depuradora de aguas residuales, en primer lugar, debido a la ausencia de tratamientos terciarios de desinfección específicos y en segundo lugar por el origen fecal y humano de las especies estudiadas.

Tabla 4.1: Concentración de bacterias en las EDARs estudiadas

Parámetro	Rango EDARs UFC/100 mL
<i>Legionella</i>	0
<i>Salmonella</i>	0
<i>Escherichia coli</i>	$6,00 \cdot 10^2 - 7,25 \cdot 10^6$
<i>Enterococcus faecalis</i>	$1,20 \cdot 10^3 - 3,20 \cdot 10^5$
<i>Staphylococcus aureus</i>	$5,3 \cdot 10^3 - 3,20 \cdot 10^5$
Anaerobias totales	$1,40 \cdot 10^4 - 1,30 \cdot 10^7$
<i>Clostridium perfringens</i>	$0 - 1,64 \cdot 10^3$
Contaminación total	$6,3 \cdot 10^4 - 1,015 \cdot 10^8$
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$1,6 \cdot 10^4 - 3,85 \cdot 10^5$

4.4 Agua de la planta piloto

Con el objetivo de simular a nivel de laboratorio las condiciones a la salida de una estación depuradora de aguas residuales, se instala una planta de lodos activos alimentada por agua sintética (Figura 4.1).

Descripción de la planta de lodos activos

Esta planta de lodos activos está constituida por un reactor al cual se alimenta un caudal constante de agua sintética de aproximadamente 1 L/h a través de una bomba.

Así mismo, se añaden al reactor microorganismos tomados de una depuradora real de modo que la concentración de éstos sea de unos 3500 mg/L. Para determinar esta concentración se ha de medir la cantidad de sólidos suspendidos en el tanque, de la cual se considerará que el 80% está constituido por los microorganismos anteriores.

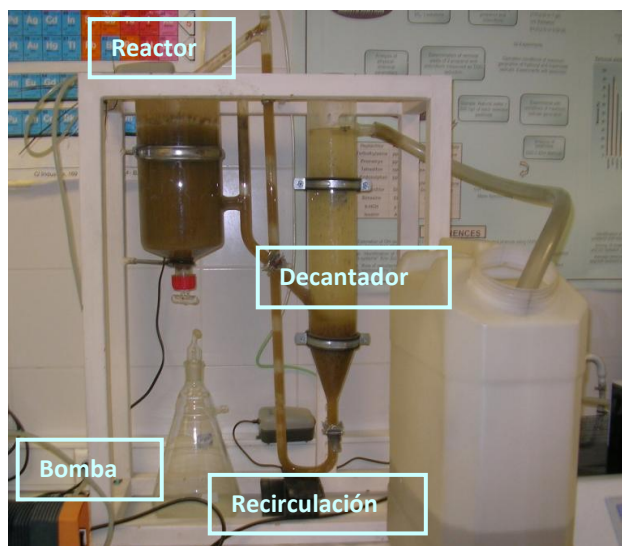


Figura 4.1: Planta de lodos activos

Cada litro de agua sintética añadida contiene (Directiva 82/243/CEE):

- 0.2 g Glucosa
- 160 mg Peptona de carne
- 110 mg Extracto de carne
- 30 mg Urea
- 7 mg Cloruro de sodio
- 4 mg Cloruro de calcio dihidratado
- 2 mg Sulfato de magnesio heptahidratado
- 28 mg Hidrogenofosfato de potasio.

Tras el paso por el reactor, el agua pasa al decantador donde por la parte inferior tenemos una recirculación de nuevo hacia el reactor mientras que por la parte superior se recoge el agua de salida que utilizaremos para llevar a cabo la experimentación.

Toma de muestras

El agua de salida de la planta se recoge en un recipiente con un volumen de 25 litros del cual se toman volúmenes menores de características homogéneas que son conservados a una temperatura de -20 °C hasta su utilización.

4.5 Justificación del uso de la planta piloto

De acuerdo con estudios anteriores [García, 2010; López, 2010; Pedro, 2010], el agua de salida de la planta de lodos activos se asemeja a las características que presentan las aguas a la salida de las estaciones depuradoras de aguas residuales.

5 Procedimiento experimental

5.1 Determinación de las condiciones de operación

El pH juega un papel clave en la eficacia de las reacciones Fenton y Foto-Fenton. Para lograr la máxima eficacia en estos tratamientos es preciso tener un pH ácido, pero a ese pH es imposible cuantificar el efecto del tratamiento sobre la desinfección puesto que las bacterias no sobreviven a valores de pH tan bajos [Glymph, 2005; Carlberg, 2005]. Por eso se estudia el pH mínimo a partir del cual no se ven afectados los microorganismos.

5.2 Preparación de las muestras

Conocida la concentración típica a la salida de una depuradora, tanto en cuanto a *Enterococcus sp.* como a *E.coli*, como se comenta en el capítulo 4, y dado que el agua con la que se va a trabajar ve mermada su población de bacterias al ser congelada es preciso aumentar de forma artificial la población de las bacterias de interés. Este proceso se conoce con el nombre de fortificación. La muestra fortificada tendrá una concentración bacteriana de aproximadamente 10^6 - 10^8 UFC/100mL.

La fortificación se efectúa de la misma forma para ambos tipos de bacterias variando únicamente las cepas madres a partir de las cuales se realiza dicha fortificación. Dichas cepas madres se mantienen congeladas para su conservación. Cuando van a ser utilizadas se procede a su descongelación y una vez listas, se realiza una siembra en superficie en ágar nutritivo. Estas placas se incuban en la estufa a una temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 - 48 ± 2 horas para así disponer de un cultivo bacteriano joven. Este procedimiento se describe con mayor detalle en el Anexo V”.

Una vez incubadas, se prepara una suspensión bacteriana concentrada transfiriendo colonias a un tubo con suero fisiológico, NaCl 0.9%. El número de colonias a transferir se calcula en relación a la turbidez que presenta esta suspensión, tal y como se indica en el Anexo V.

Conocida la turbidez necesaria de la suspensión bacteriana concentrada, se procede a añadir dicha suspensión al agua a tratar. Es importante destacar que el agua a tratar se esteriliza como paso previo a la fortificación. Se introduce en el autoclave durante 15 minutos a una temperatura de 121°C de forma que se elimina cualquier presencia de microorganismos o formas esporuladas que podrían interferir con los *Enterococcus sp.* y las *E.coli*.

5.3 Ensayos de desinfección a escala de laboratorio

Como se indica en el capítulo 3, el proceso Fenton se basa en la unión de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas, dando lugar a radicales hidroxilo, mientras que el conocido como Pseudo-Fenton une peróxido de hidrógeno con sales férricas [Malato, 2009]. En este caso, se utiliza el proceso Pseudo-Fenton, obteniéndose las sales férricas a partir de FeCl_3 .

Puesto que el cloruro de hierro actúa como un ácido, y dada la importancia de las condiciones de acidez para la supervivencia de las bacterias, se añade al agua a tratar previo a la adición de los microorganismos. La adición de FeCl_3 en gran cantidad, puede llegar a provocar disminuciones de pH considerables, por lo que es importante ajustar el pH del agua tras la adición en caso de que éste se encontrara por debajo del establecido como pH límite en el apartado “Estudio del efecto del pH” del capítulo de resultados. Tras esto, se añade la suspensión bacteriana concentrada.

Los ensayos se realizan por triplicado, y se llevan a cabo tanto al pH natural de salida de depuradora (aproximadamente $\text{pH}=7$), y a $\text{pH}=5$. Los experimentos que se llevan a cabo a ambos valores de pH se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.1: Experimentos realizados tanto a $\text{pH}=5$ como a $\text{pH}=7$

Experimento	$[\text{Fe}^{3+}]$ (ppm)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (ppm)	Lámpara
1	0	0	On
2	0	20	On
3	2	20	On
4	5	20	On
5	0	25	On
6	5	25	On
7	10	50	On
8	0	20	Off
9	2	20	Off
10	5	20	Off
11	5	25	Off
12	10	50	Off

Al igual que se procede a la esterilización del agua para evitar contaminaciones por microorganismos, es preciso esterilizar el resto del material que se va a utilizar durante el tratamiento. Con la excepción del material que se suministra estéril, el material de vidrio debe ser esterilizado conforme a las instrucciones dadas en la Norma ISO 8199.

La adición del peróxido de hidrógeno establece el inicio de la reacción, por lo tanto se toma dicho instante como el tiempo cero del tratamiento y es preciso tomar muestras previas a esta adición que serán las que se tomen como situación inicial. Todos los experimentos tienen una duración de 30 minutos. Tras este tiempo, es necesaria la neutralización del

peróxido de hidrógeno utilizando tiosulfato de sodio puesto que se desea estudiar la situación en ese instante y de lo contrario, el peróxido seguiría actuando sobre las bacterias, falseando los resultados obtenidos.

Para simular los casos en los que existe radiación solar, se utiliza la cámara solar cuyo funcionamiento se detalla en el Anexo VI.

5.4 Cultivo y recuento

Tras llevar a cabo los ensayos en el laboratorio, se procede al cultivo de las placas tal y como se explica en el subapartado “Métodos de siembra” perteneciente al capítulo 4 y una vez transcurrido el tiempo de incubación correspondiente se realiza el recuento de las colonias existentes en las placas correspondientes tanto al tiempo inicial como tras el tratamiento y se estima la desinfección acaecida de acuerdo a lo indicado en el subapartado “Recuento de colonias”, también del capítulo 4.

5.5 Reproducibilidad de resultados

Uno de los principios esenciales del método científico es la capacidad de reproducibilidad de un experimento. El hecho de trabajar con seres vivos, como son las bacterias, hace que la reproducibilidad quede condicionada en alto grado por las condiciones de trabajo.

Como se explica en el capítulo 4, el agua utilizada para llevar a cabo la experimentación proviene de una planta de lodos activos situada en el laboratorio que se alimenta de agua sintética y de lodos procedentes de una depuradora de aguas residuales real. Dadas estas características, el agua final obtenida varía sus propiedades dependiendo del origen de los lodos así como la actividad que presentan los mismos, puesto que no son iguales las características obtenidas tras su descongelación, que tras varios días de operación [Coello Oviedo et al., 2005]. El hecho de que el agua de salida de la planta de lodos activos se guarde en pequeños volúmenes favorece la variabilidad en las propiedades lo cual repercute desfavorablemente en la reproducibilidad de los resultados.

Pero las características del agua no son el único factor que afecta a la reproducibilidad de los resultados. También están las características ambientales, como por ejemplo la temperatura o el pH, que afectan a la efectividad del tratamiento [Torrades et al., 2003].

Si se recurre a parámetros estadísticos, como los calculados en el Anexo V, para explicar la reproducibilidad de los resultados, el valor del coeficiente de variación de Pearson da una idea de la dispersión existente entre los datos y además es una medida invariante ante cambios de escala. En el caso del género *Enterococcus* la variación existente es de un 7 % mientras que para el caso de *Escherichia coli* este valor es de un 14 %. Esto indica que la varianza del método es en ambos casos baja, pudiendo considerarse por tanto el método como un método homogéneo.

6. Resultados y discusión

6.1 Estudio del efecto del pH

Para encontrar el pH mínimo a partir del cual no se ven afectados los microorganismos se procede a preparar muestras de agua a diferentes valores de pH dentro del rango entre el pH óptimo (pH=2,8) [Pignatello, 1992] y el pH natural de las aguas de salida de la depuradora. Estas muestras son contaminadas con colonias de *Enterococcus* y de *E.coli* como se explica en el capítulo 5. Una vez contaminadas se realiza un análisis microbiológico, siendo los resultados obtenidos los que se presentan en la tabla 6.1.

Tabla 6.1: Resultados de la determinación de las condiciones de operación (UFC/ 100mL)

pH	0min	30min	60min	24h	48h	72h	168h
3	$1,96 \cdot 10^7$	$3,21 \cdot 10^5$	$4,60 \cdot 10^5$	$4,30 \cdot 10^4$	-	-	-
	$1,80 \cdot 10^7$	$2,51 \cdot 10^5$	$7,90 \cdot 10^4$	-	-	-	-
4	$8,40 \cdot 10^5$	$3,93 \cdot 10^5$	$4,60 \cdot 10^5$	$4,40 \cdot 10^4$	-	-	-
	$1,00 \cdot 10^8$	$6,88 \cdot 10^7$	$6,42 \cdot 10^7$	$4,90 \cdot 10^5$	-	-	-
5	$3,58 \cdot 10^7$	$1,04 \cdot 10^7$	$1,27 \cdot 10^7$	$9,96 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^6$	$6,84 \cdot 10^5$	$7,36 \cdot 10^5$
	$9,79 \cdot 10^7$	$5,72 \cdot 10^7$	$6,80 \cdot 10^7$	$3,20 \cdot 10^6$	$4,69 \cdot 10^6$	$4,15 \cdot 10^6$	$6,35 \cdot 10^6$
5,5	$1,33 \cdot 10^6$	$3,27 \cdot 10^5$	$6,10 \cdot 10^5$	$6,38 \cdot 10^5$	-	-	-
	$9,00 \cdot 10^6$	$5,64 \cdot 10^6$	$1,33 \cdot 10^7$	$2,08 \cdot 10^7$	-	-	-
6	$7,80 \cdot 10^7$	$1,31 \cdot 10^7$	$5,12 \cdot 10^6$	$6,21 \cdot 10^5$	$2,16 \cdot 10^5$	-	-
	$5,00 \cdot 10^7$	$5,84 \cdot 10^7$	$1,57 \cdot 10^7$	$5,04 \cdot 10^6$	$5,00 \cdot 10^6$	-	-
6,5	$6,90 \cdot 10^6$	$1,75 \cdot 10^6$	$4,50 \cdot 10^6$	$2,28 \cdot 10^6$	-	-	-
	$2,35 \cdot 10^7$	$5,88 \cdot 10^7$	$5,00 \cdot 10^7$	$1,46 \cdot 10^7$	-	-	-
7	$1,38 \cdot 10^6$	$1,64 \cdot 10^6$	$3,70 \cdot 10^6$	$4,50 \cdot 10^5$	$7,32 \cdot 10^5$	-	-
	$5,36 \cdot 10^7$	$5,26 \cdot 10^7$	$4,24 \cdot 10^7$	$4,00 \cdot 10^7$	$3,00 \cdot 10^7$	-	-
7,5	$3,08 \cdot 10^6$	$1,00 \cdot 10^6$	$2,52 \cdot 10^6$	$3,50 \cdot 10^5$	$3,36 \cdot 10^5$	-	-
	$3,90 \cdot 10^7$	$7,54 \cdot 10^7$	$8,59 \cdot 10^7$	$7,00 \cdot 10^7$	$6,50 \cdot 10^7$	-	-

Las celdas sombreadas de color gris corresponden a los experimentos realizados para *E.coli*, mientras que las otras corresponden a *Enterococcus sp.*

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que para los valores de pH de 3 y 4 no es necesario estudiar el comportamiento para un intervalo de tiempo mayor de un día puesto que para ese tiempo se aprecia una muerte celular considerable ya sea para ambos tipos de bacterias o para una de ellas. Para el resto de valores de pH, no se aprecia ese descenso drástico en las poblaciones bacterianas presentes por lo que para el menor de los valores, esto es un pH de 5, se amplía el intervalo de estudio hasta un tiempo total de una semana, tiempo suficiente para concluir que la supervivencia de las bacterias es un hecho y por tanto es posible la cuantificación de la eficacia del tratamiento correspondiente.

6.2 Resultados de desinfección

Los resultados de desinfección obtenidos como promedio de los diversos experimentos realizados a las distintas condiciones propuestas y de acuerdo al cálculo comentado en el apartado 4.2.4 del capítulo 4 ($\text{Eliminación} = \log\left(\frac{N_t}{N_0}\right)$) son los que aparecen en la tabla 6.2.

Tabla 6.2: Resultados de desinfección de los tratamientos

Experimentos	[Fe] (ppm)	[H ₂ O ₂] (ppm)	Luz	pH=5		pH=7	
				Eliminación		Eliminación	
				<i>Enterococcus</i>	<i>E.coli</i>	<i>Enterococcus</i>	<i>E.coli</i>
1	0	0	On	-0,40	-0,34	-0,09	-0,58
2	0	20	On	-1,49	-3,29	-1,34	-0,53
3	2	20	On	-0,48	-2,44	-1,36	-0,69
4	5	20	On	-1,43	-4,82	-0,07	-0,20
5	0	25	On	-1,77	-1,45	-0,15	-1,15
6	5	25	On	-0,43	-4,86	-1,75	-1,44
7	10	50	On	-0,47	-1,58	-0,75	-2,17
8	0	20	Off	-0,73	-1,59	-0,70	-0,20
9	2	20	Off	-1,09	-2,20	-0,75	-0,14
10	5	20	Off	-0,31	-1,03	-0,19	-0,11
11	5	25	Off	-0,35	-0,54	-0,52	-0,65
12	10	50	Off	-0,42	-0,99	-0,19	-0,27

Estos resultados muestran únicamente el nivel de desinfección que se ha logrado alcanzar de media en cada uno de los casos, los resultados de los parámetros físico-químicos se encuentran en el Anexo IV.

Como puede apreciarse de la tabla anterior así como lo que puede extraerse de lo explicado con anterioridad en capítulos anteriores, el número de variables a considerar a la hora de analizar los resultados obtenidos es muy elevado para poder hacer un análisis a simple vista. Por ello, se estudian los parámetros más determinantes en la experimentación como

son: la concentración de hierro, la concentración de peróxido de hidrógeno, el pH y la utilización o no de luz.

Para poder determinar cuáles y cómo estos parámetros, o combinaciones de los mismos, influyen en los resultados obtenidos, se realiza un análisis de variables, que queda explicado en el Anexo VIII, con la herramienta Minitab®.

6.2.1 Análisis de variables

Dadas las características del programa informático, se seleccionan para analizar aquellos experimentos que son más representativos del proceso estudiado. Esto es, se estudia la influencia de la presencia o ausencia tanto de hierro, de peróxido de hidrógeno así como de luz, ya sea a pH ácido como a pH natural, procurando utilizar el mayor número de experimentos posibles. Por ello los rangos utilizados en el análisis son los que aparecen en la tabla 6.3.

Tabla 6.3: Variables, valores y factores respuesta

VARIABLES	VALORES	FACTORES RESPUESTA
[Fe]	0-5	Desinfección de <i>Enterococcus</i>
[H ₂ O ₂]	0-20	
Luz	On-Off	Desinfección de <i>E.coli</i>
pH	5-7	

Puesto que existen dos factores respuesta, se tienen dos análisis independientes para cada uno de estos factores y por lo tanto se comentan por separado.

Enterococcus:

Como se comenta en el Anexo VIII, a través del diagrama de Pareto se conocen las variables más influyentes para la respuesta estudiada, en este caso, se conocerán las variables que afectan en mayor medida en la desinfección de *Enterococcus*. El diagrama de Pareto obtenido para este caso se muestra en la figura 6.1.

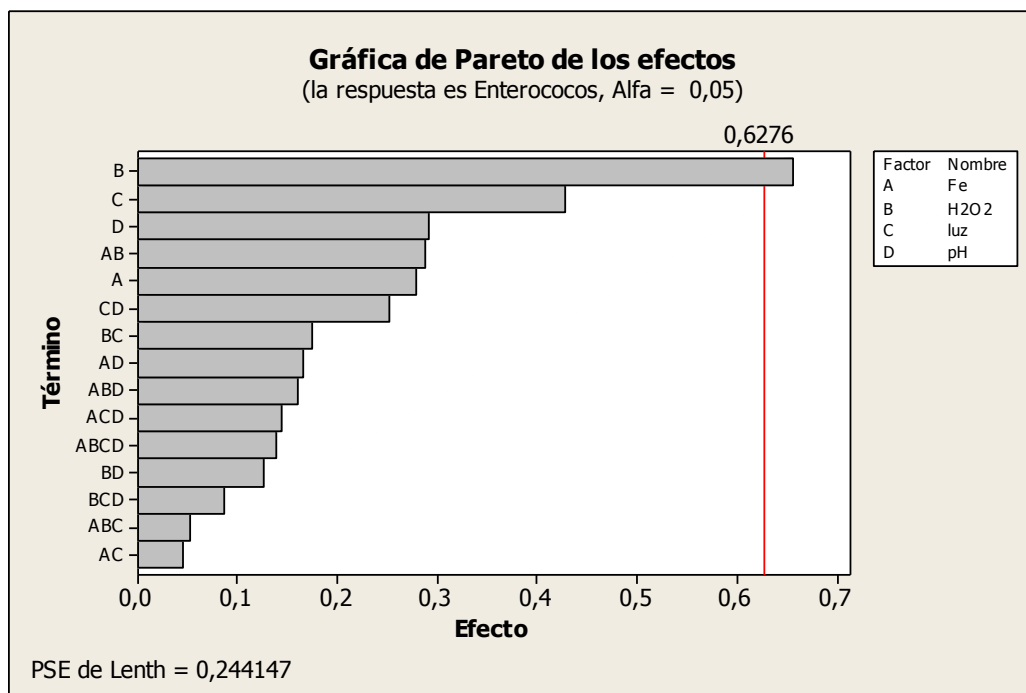


Figura 6.1: Diagrama de Pareto para la desinfección de *Enterococcus*.

Como se aprecia en el diagrama de Pareto, las variables más influyentes en la desinfección de *Enterococcus* son la presencia de peróxido de hidrógeno y el uso de radiación solar, aunque sólo la primera variable lo hace de forma significativa.

Para poder determinar si las variables afectan de forma positiva o negativa sobre el factor respuesta así como el grado en de influencia de las mismas, según sean las pendientes de las rectas representadas, se utiliza el diagrama del efecto de cada variable. Para este caso, el diagrama corresponde al mostrado en la figura 6.2.

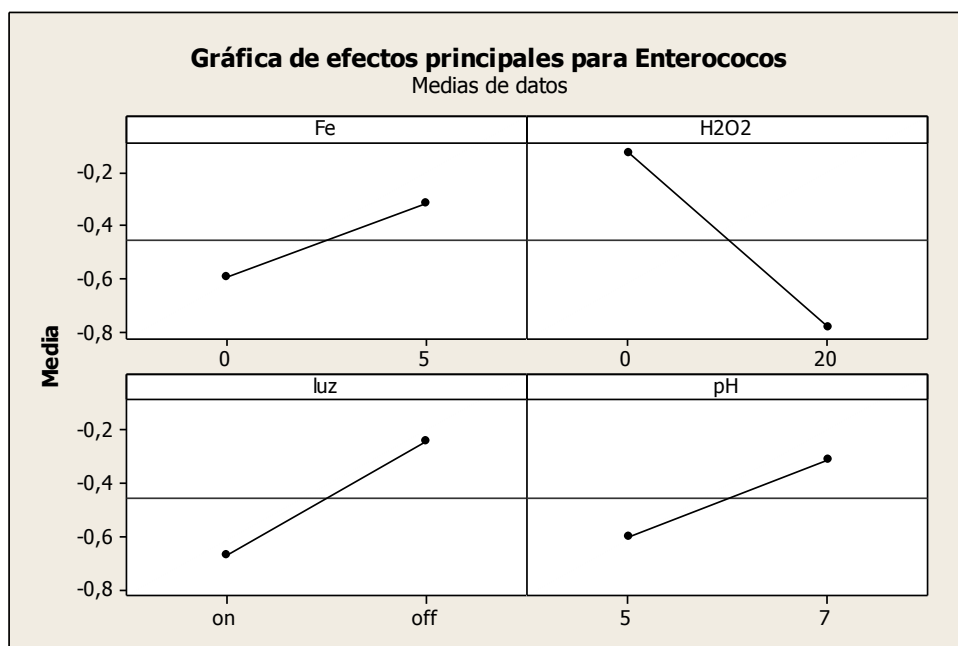


Figura 6.2: Diagrama del efecto de cada variable en la desinfección de *Enterococcus*

Según lo obtenido en la figura 6.2, la presencia de peróxido de hidrógeno así como el uso de luz, tienen efectos positivos sobre la desinfección, mientras que el uso de hierro y el aumento del pH tienen efectos negativos sobre la desinfección. Hay que tener en cuenta que la desinfección es un valor negativo, y por tanto, es mayor el grado de desinfección alcanzado cuanto más negativo sea el valor calculado. De entre las cuatro variables, como ya se dedujo del diagrama de Pareto, el efecto más significativo es la presencia de peróxido de hidrógeno.

El siguiente paso consiste en analizar las interacciones entre las distintas variables estudiadas. Para ello se calcula el diagrama de interacciones dobles que es el que se muestra en la figura 6.3.

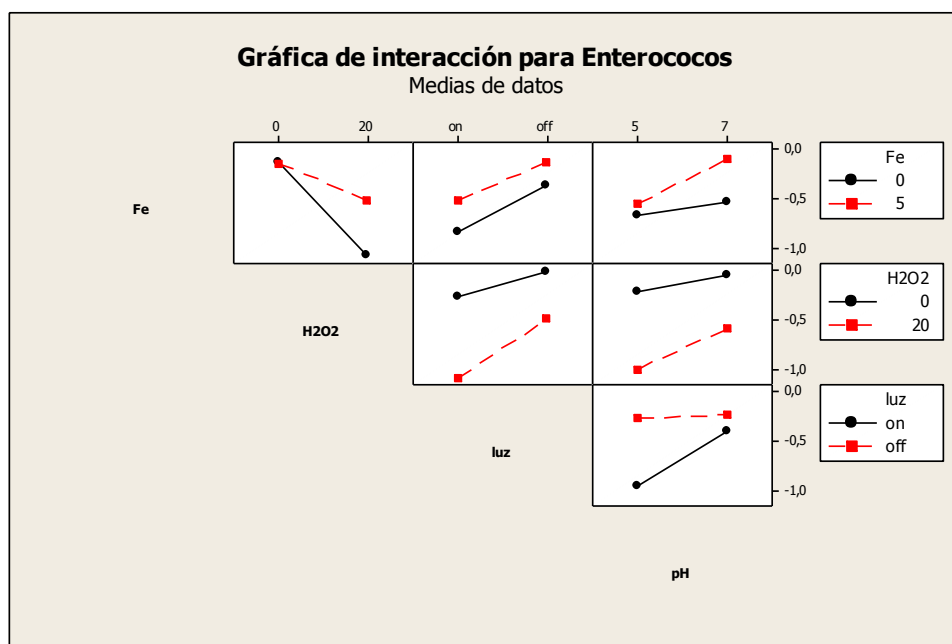


Figura 6.3: Diagrama de interacciones dobles en la desinfección de *Enterococcus*

Al tener cuatro variables distintas, se tienen que estudiar un total de 6 interacciones posibles entre dichas variables. A continuación se analizan las distintas interacciones independientemente:

- **Fe-H₂O₂:** Se observa que el uso de peróxido de hidrógeno permite alcanzar un mayor grado de desinfección para cualquier concentración de hierro. Además hay que destacar que la presencia de hierro a una misma concentración de peróxido de hidrógeno desfavorece la desinfección.
- **Fe-Luz:** No existe interacción entre ambas variables ya que su representación es prácticamente paralela. Se puede decir que la luz favorece la desinfección mientras que la presencia de hierro tiene el efecto contrario.
- **Fe-pH:** En este caso, sí que existe interacción, aunque esta interacción es más importante en presencia de hierro puesto que la variación de pH en ausencia del mismo no afecta apenas a la desinfección. Un menor valor de pH favorece la desinfección indistintamente de la concentración de hierro, aunque lo hará en mayor o menor grado como se ha explicado anteriormente.

- H_2O_2 -Luz: Existe interacción entre ambas variables aunque no es una relación muy estrecha. La presencia de H_2O_2 siempre es beneficiosa en términos de desinfección, pero si además de existir peróxido, existe radiación, la desinfección es todavía mayor.
- H_2O_2 -pH: Esta interacción tampoco es muy importante dado que las rectas son prácticamente paralelas. De nuevo en presencia de peróxido la desinfección lograda es mayor que en ausencia de esta, sea cual sea el valor del pH. Además, a valores de pH menores, el grado de desinfección es mayor.
- Luz-pH: La interacción en este caso es mayor puesto que en ausencia de radiación, las condiciones de pH del tratamiento no van a afectar a la desinfección, pero en presencia de radiación, unas condiciones más ácidas suponen un aumento considerable del poder desinfectante.

Escherichia coli:

El diagrama de Pareto para este caso es el representado en la figura 6.4.

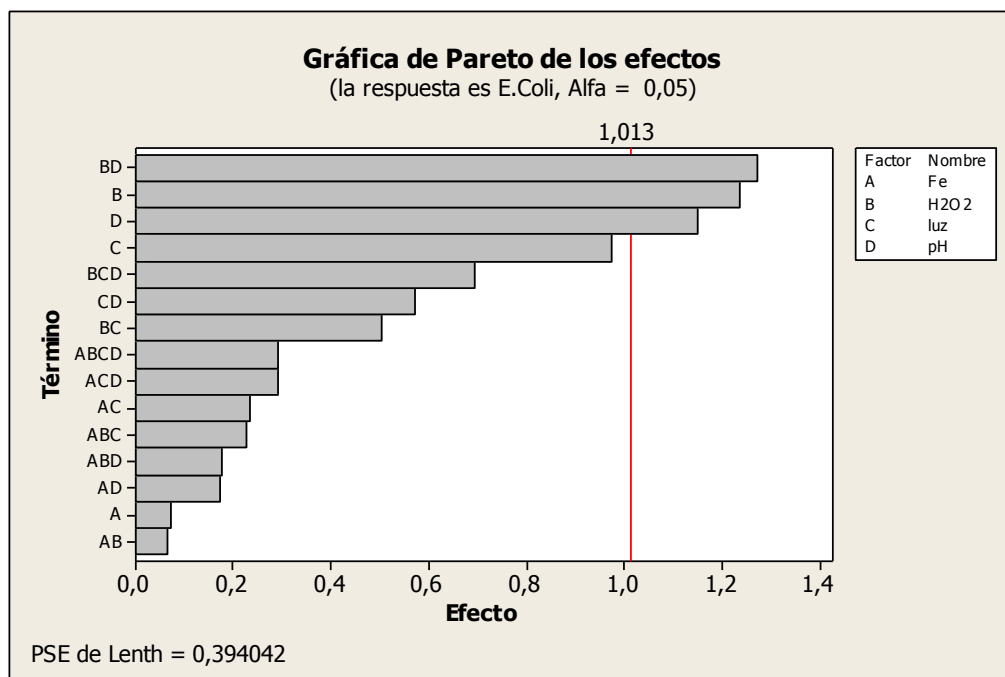


Figura 6.4: Diagrama de Pareto de la desinfección de *E.coli*

En el caso de la desinfección usando la *E.coli* como indicador fecal, se observa como existen tres variables que afectan en mayor medida en el tratamiento que son la presencia de peróxido, el pH y la radiación, siendo significativo únicamente el efecto de las dos primeras así como la interacción entre ambas.

Para conocer cómo influyen las distintas variables en este caso, se calcula el diagrama de efectos principales, que es el mostrado en la figura 6.5.

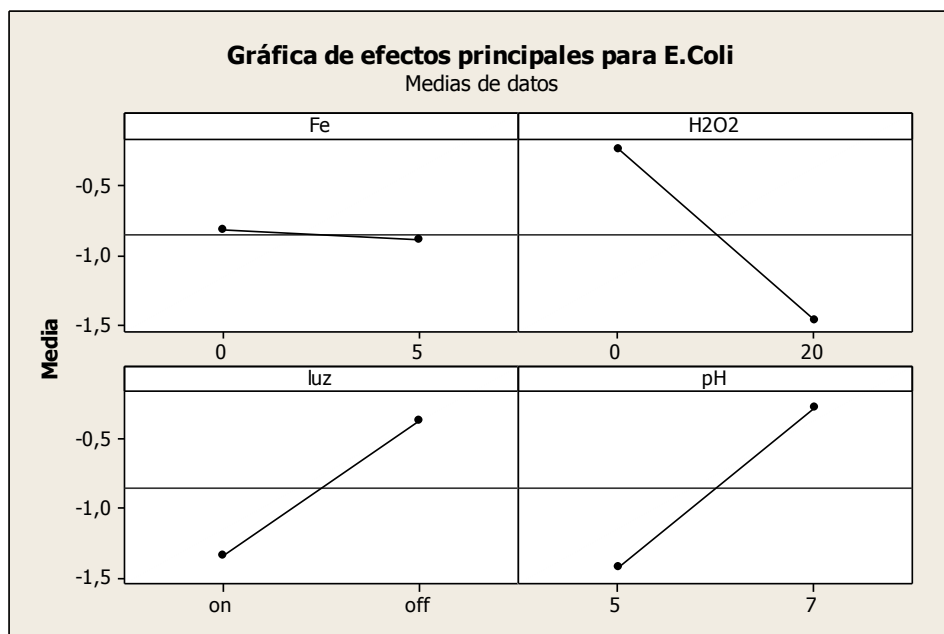


Figura 6.5: Diagrama de efectos principales en la desinfección de *E.coli*

A partir de esta gráfica se puede destacar en primer lugar que la presencia de hierro no afecta a la desinfección, mientras que por su parte, la presencia de peróxido, la radiación y los valores de pH ácidos favorecen la desinfección. Además se puede concluir que, como ya había mostrado el diagrama de Pareto, el efecto de las tres variables es significativo.

Para determinar las interacciones existentes entre las tres variables se utiliza el gráfico de interacciones dobles, que se analiza siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de los *Enterococcus*. Este gráfico se muestra en la figura 6.6.

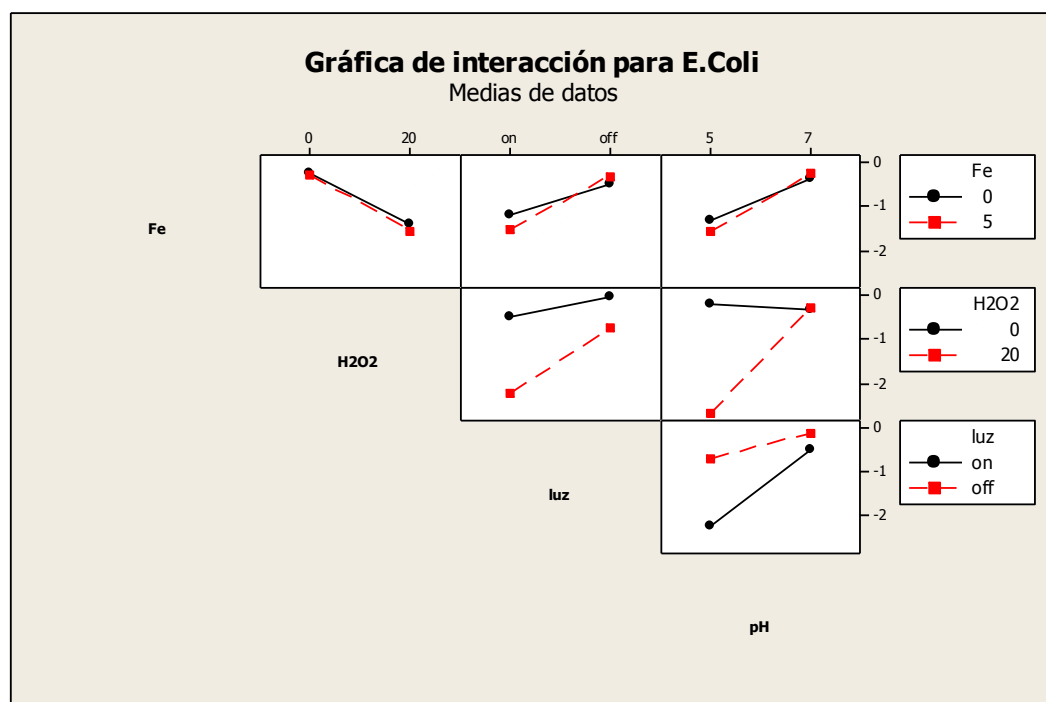


Figura 6.6: Gráfico de interacciones dobles en la desinfección de *E.coli*

Se estudian las seis distintas interacciones de variables por separado para poder explicar el comportamiento del tratamiento de forma pormenorizada:

- Hierro- H_2O_2 : Esta interacción es inexistente puesto que no se aprecia variación entre los distintos casos tal y como era de esperar tras lo deducido en los diagramas anteriores.
- Hierro-Luz: Apenas existe interacción entre ambas variables. La radiación favorece la desinfección obtenida independientemente de la concentración de hierro, mientras que la presencia de hierro favorece mínimamente el tratamiento con radiación.
- Hierro-pH: Al igual que en el caso anterior, la interacción no es muy apreciable. Valores de pH menores son más favorables a la desinfección tanto en presencia como en ausencia de hierro, mientras que la presencia de hierro es ligeramente favorable a pH ácidos.
- H_2O_2 -Luz: La interacción en este caso es importante, puesto que la presencia de peróxido favorece a la desinfección en cualquier caso, pero el efecto se magnifica cuando estamos ante radiación.
- H_2O_2 -pH: Se trata de la interacción doble más fuerte. La variación de pH no afecta al resultado ante un tratamiento en ausencia de peróxido, pero la presencia de éste último favorece enormemente la desinfección a valores de pH ácidos.
- Luz-pH: Este binomio de variables también presenta interacción entre sí. La radiación siempre es favorable en términos de desinfección ante cualquier condición de pH y un valor menor de pH también es mejor exista radiación o no, pero el uso simultáneo de radiación y condiciones de pH ácidas favorece especialmente esta desinfección.

Conocidos los comportamientos de las distintas variables durante los tratamientos para los dos tipos de bacterias analizadas, se pueden sacar una serie de conclusiones acerca de lo sucedido durante el transcurso de los mismos y a partir de ello, determinar cuáles son las mejores condiciones de trabajo.

La conclusión más aparente es la importancia de la presencia de peróxido de hidrógeno en el tratamiento. Su presencia es imprescindible puesto que los procesos de oxidación avanzada se basan en la generación de especies reactivas del oxígeno como son los radicales hidroxilo (OH^\cdot) o los radicales superóxido (O_2^\cdot), y éstos se obtienen por reacción del peróxido de hidrógeno. Estos radicales reaccionan con los componentes celulares provocando lesiones que conducen a la inactivación o incluso a la muerte celular. Además en contacto con el hierro presente en la célula, necesario para las actividades vitales básicas de la misma, se produce un aumento de radicales intracelulares a través de una reacción Fenton, que aumentan el efecto letal inicial de los radicales [Malato et al., 2009].

La luz también es una variable determinante en la desinfección alcanzada durante el tratamiento aplicado. La radiación favorece la formación de los radicales mencionados anteriormente, que son en los que se basan los tratamientos aplicados. Las células contienen cromóforos intracelulares que absorben la radiación UV-A y UV-B, lo que en presencia de

oxígeno resulta tóxico para la célula pues favorece la generación de especies reactivas de oxígeno [Tyrrel & Keyse, 1990].

En cuanto a la tercera variable que mayor efecto muestra, el pH, el comportamiento mostrado concuerda con el explicado en estudios anteriores [Szpyrkowicz et al., 2001]. Según estos estudios, un aumento del pH afecta a la reacción [1] del capítulo 3, provocando una inhibición en la formación de radicales hidroxilo y por consiguiente la desinfección alcanzada es menor. En este estudio también se determina que para valores de pH por encima del neutro se favorece la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno gas, por lo que parte del peróxido de hidrógeno añadido no actuará como desinfectante para pH=7 y eso puede ser la causa del descenso en el poder desinfectante para valores de pH básicos.

Puede resultar llamativo que la presencia de hierro no resulte fundamental puesto que es uno de los reactivos usados en los tratamientos Fenton, pero la explicación a este fenómeno puede encontrarse en las condiciones de pH de trabajo. Para que el hierro tome parte en las reacciones Fenton, es necesario que se encuentre en disolución puesto que así formará los complejos más activos en términos de fotoactividad, de ahí la importancia de trabajar a pH ácido [Malato et al., 2009]. De acuerdo con estudios anteriores [De Laat & Gallard, 1999], el hierro está en disolución para valores de pH menores a 3.18, pero las condiciones empleadas son valores de pH próximos a 5 y 7, por lo que el hierro añadido apenas se disuelve y por consiguiente no es activo en los procesos Fenton.

De acuerdo con lo concluido anteriormente, se puede afirmar que el tratamiento más efectivo correspondería a aquel en el que exista únicamente peróxido de hidrógeno y en el que se trabaje con radiación. Siendo en siguiente lugar necesario determinar la dosis óptima de H_2O_2 así como el valor de pH más adecuado.

6.2.2 Influencia de la dosis de H_2O_2

Las figuras 6.7 y 6.8 muestran los resultados obtenidos tras la aplicación de diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno en ausencia de luz y en presencia de radiación, para *Enterococcus sp.* y *E.coli* respectivamente.

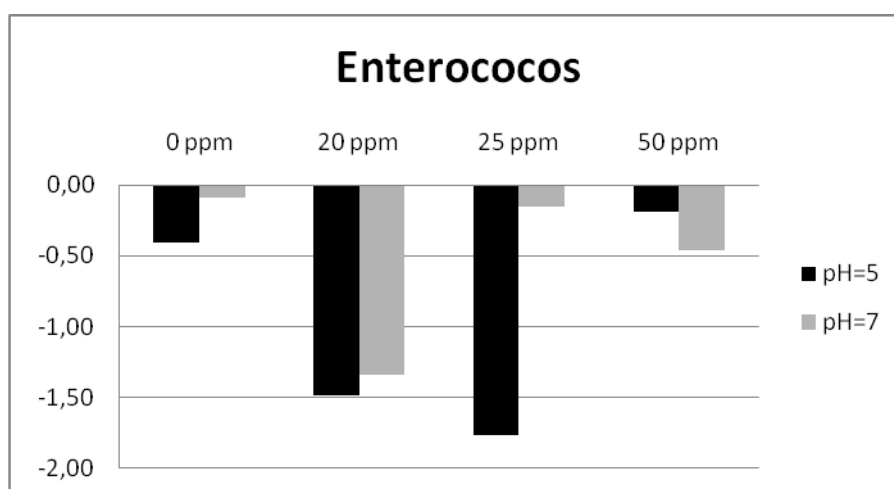
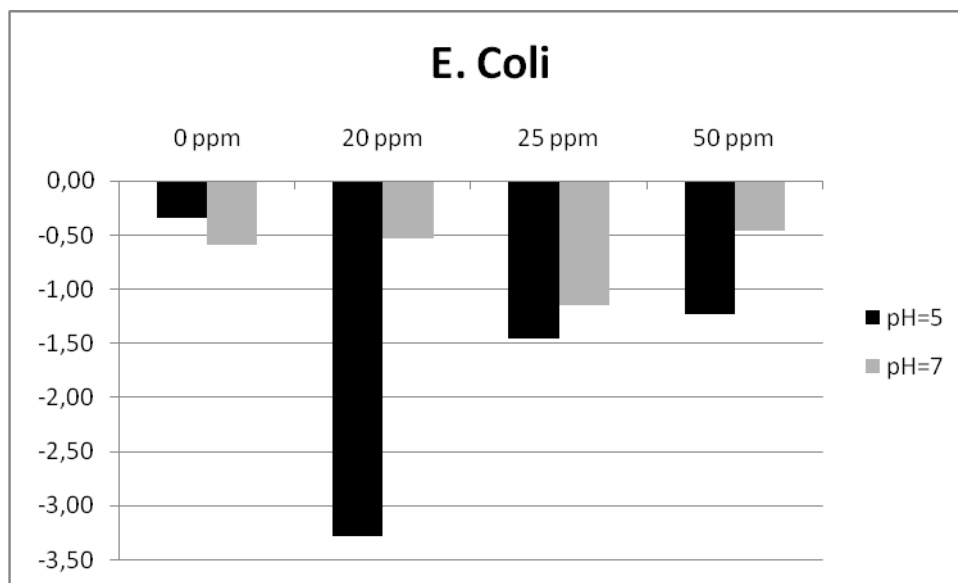


Figura 6.7: Desinfección de *Enterococcus* para distintas dosis de H_2O_2

Figura 6.8: Desinfección de *E.coli* para distintas dosis de H₂O₂

En ambos casos se aprecia un máximo de desinfección para una dosis intermedia de peróxido de hidrógeno. Inicialmente la generación de especies reactivas de oxígeno es inexistente debido a la ausencia de peróxido, y a partir de cierta concentración de peróxido, la generación de ROS disminuye debido a que a concentraciones demasiado elevadas, el peróxido puede actuar como scavenger de ROS produciendo un efecto inhibitorio [Miguel, 2010].

Para determinar la dosis óptima se ha de tener en cuenta no sólo los efectos desinfectantes sino también hay que tener en mente cuestiones económicas. Por ejemplo, para el caso de *Enterococcus*, se observa como a pH = 7 tenemos el máximo para una concentración de peróxido de 20 ppm, mientras que a pH = 5 este máximo se da para una concentración de 25 ppm, pero a este último valor de pH, se tiene que para una dosis de peróxido de 20 ppm, la desinfección lograda es sólo ligeramente inferior a la máxima desinfección lograda. Por tanto, se puede considerar que en este caso la mejor dosis es de 20 ppm. En el caso de la *E. coli*, la explicación es la misma, por lo que se puede concluir que de los tratamientos estudiados, el óptimo es aquel con una dosis de peróxido de 20 ppm.

Además, a partir de estas gráficas, podemos observar como un pH menor es más favorable en la desinfección que valores de pH por encima de la neutralidad. Como ya se explicó, el pH afecta a la formación de radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno, puesto que éste se disocia en oxígeno gaseoso y agua a valores de pH alrededor de 7, y por consiguiente tendremos una reacción de competencia frente a la formación de radicales hidroxilo. De forma que, pese a que la bajada del pH respondía a la naturaleza del proceso Fenton y que en el caso actual no se añaden sales férricas, se seguirá procediendo a la bajada del pH al ser los resultados considerablemente mejores en el caso de usar *E.coli* como indicador microbiano.

6.3 Aplicación del proceso a escala real. Costes y dimensionado

Los ejemplos que existen en la actualidad de este tipo de tratamiento son principalmente a escala de laboratorio y por consiguiente la geometría que presentan no siempre será aplicable a un proceso a escala real.

Actualmente en la Plataforma Solar de Almería se trabaja con captadores cilindro-parabólicos (CPC), que presentan buenos resultados de desinfección pero que ven limitada su capacidad a un máximo de 300 litros lo cual queda muy lejos de la capacidad de las EDARs estudiadas, donde se tienen entre 361 m³/día y 20.416m³/día. Además este tipo de instalaciones utilizan la luz solar como fuente de radiación por lo que ven limitado el tiempo de operación. Este límite puede corregirse utilizando lámparas de radiación ultravioleta como sustitutas a la radiación solar cuando ésta está ausente. En esos casos se hace pasar el agua por una tubería concéntrica a las lámparas UV, haciendo que la tubería tome una geometría serpenteada de forma que se logra aumentar el tiempo de contacto entre el agua y el agente desinfectante. Pero estas configuraciones pueden derivar en problemas de mantenimiento, haciendo que éste tenga un coste económico elevado.

A continuación se presenta una posible configuración para la aplicación del tratamiento, pero siempre desde el punto de vista hipotético puesto que no se ha obtenido información bibliográfica de casos reales similares. Se va a estudiar tanto el dimensionado de la instalación como en análisis económico, desglosándose éste en el coste de instalación, el coste de reactivos y el coste de mantenimiento.

La instalación propuesta se muestra en la figura 6.9 adjunta. En la figura se muestra el dimensionado real de la instalación, aunque el dibujo es únicamente orientativo ya que la geometría interior se ha dibujado parcialmente para facilitar la comprensión de lo explicado. De dibujar en su totalidad la geometría interior, hubiera sido imposible discernir los distintos componentes.

Esta instalación consiste en tres tanques en serie que trabajan en discontinuo. En el primero de ellos se lleva a cabo la mezcla del agua a tratar con los reactivos necesarios, es decir hay que agregar HCl 0,1N hasta bajar el pH a 5, y 20 ppm de H₂O₂, y es importante controlar tanto la temperatura como el pH para asegurar la integridad de los equipos. Una vez la mezcla sea homogénea, se hace pasar el agua al siguiente tanque a través de una compuerta temporizada. Este tanque tiene una geometría serpenteante gracias a obstáculos que hacen que el recorrido del agua en el tanque, y por tanto el tiempo de contacto con las lámparas UV, sea mayor. Las lámparas UV se presentan en serie de 13 lámparas de forma que se abarque el ancho del tanque y además verticalmente se encuentran paralelas entre sí, siendo la distancia entre ellas de entre 10 y 12 cm de acuerdo con las especificaciones técnicas. Con respecto a las paredes verticales se encuentran situadas de forma paralela y equidistante a las mismas. Por tanto se dispone de una especie de pared de lámparas UV alrededor de la cual circula el agua a tratar, encontrándose una de éstas entre cada uno de los obstáculos que ha de superar el agua. Por último se descarga en un tanque donde lo que se hace es subir el pH al valor aceptado por los límites de vertido utilizando para ello NaOH.

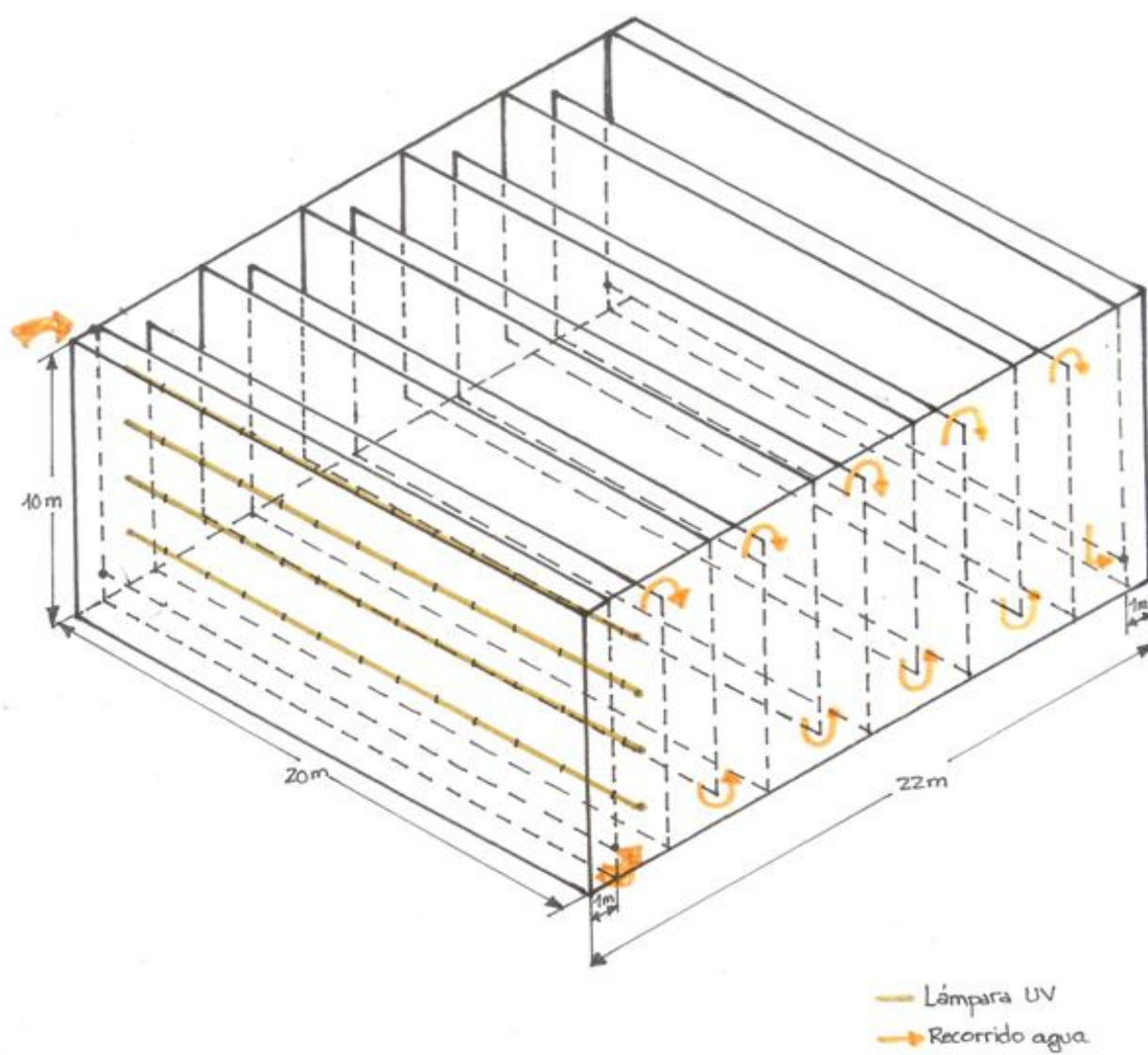


Figura 6.9: Dimensionado real

En una ERAR es necesaria la existencia de varias de estas configuraciones puesto que la instalación trabaja en discontinuo pero el proceso de la EDAR es en continuo, además esa no es la única razón, puesto que por motivos de limpieza, también es necesario contar con diversas instalaciones de forma que nunca se pare de trabajar.

El dimensionado que se ha llevado a cabo, tal y como aparece en la figura 6.9, permite tratar un caudal de aproximadamente 20.200 L/h, teniendo en cuenta el tiempo de contacto entre el agua a tratar y la radiación es de 30 minutos y que también se ha de considerar el tiempo de mezcla tanto en el tanque inicial como en el final. De forma que para conocer el número de instalaciones necesarias en una determinada ERAR, basta conocer el caudal esperado.

Una vez dimensionado, se procede al análisis de costes. En cuanto a los reactivos propios del tratamiento, se necesita HCl para adecuar el pH del tratamiento así como NaOH para tratar el efluente y regular el valor de pH a los límites de vertido establecidos y también hay que añadir peróxido de hidrógeno. En la tabla 6.5 aparecen los precios por kilogramo de los reactivos utilizados.

Tabla 6.4: Precio de los reactivos empleados

Reactivo	Precio	Empresa
H₂O₂	0,21€ / kg	FMC Foret, Zaragoza
HCl	0,03 €/kg	Hermanos Adiego, Zaragoza
NaOH	0,26 €/kg	Hermanos Adiego, Zaragoza

Atendiendo a las concentraciones necesarias de cada uno de los reactivos, el coste del tratamiento estudiado en términos de reactivos será el siguiente:

- HCl: $8 \text{ (L/m}^3\text{)} \cdot 1,18 \text{ (kg/L)} \cdot 0,03 \text{ (€/kg)} = 0,283 \text{ (€/m}^3\text{)}$
- NaOH: $2,8 \text{ (L/m}^3\text{)} \cdot 1,27 \text{ (kg/L)} \cdot 100/25 \cdot 0,26 \text{ (€/kg)} = 3,70 \text{ (€/m}^3\text{)}$
- H₂O₂: $20 \cdot 10^{-6} \text{ (kg/L)} \cdot 100/30 \cdot 0,21 \text{ (€/kg)} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ (€/L)} = 0,014 \text{ (€/m}^3\text{)}$

Para el análisis de los costes tanto de instalación como de mantenimiento se recurre a la bibliografía (Tabla 6.6).

Tablas 6.5 y 6.6: Costes de instalación y operación según bibliografía [Darby et al., 1995]

Item	Rango	Habitualmente
Lámpara	(\$/lámpara)	(\$/lámpara)
1-5 mgd	397-1.365	575
5-10 mgd	343-594	475
10-100 mgd	274-588	400
Coste de instalación	(% coste lámpara UV)	(% coste lámpara UV)
	75-200	150

Item	Coste unitario (\$)	Coste unitario /año
Energía (por kWh)	0,08	29,78
Recambios		
Lámpara	40	14,60
Lastre	80	4
Manga	40	4
Productos limpieza (lamp/año)	5	5
Contratación (por hora)	36	18-27
Reparación de equipos		10-14,38
Total		85,38-98,76

Teniendo en cuenta que $1 \text{ mgd} = 22,8245 \text{ m}^3/\text{s}$, y considerando los caudales de diseño de las EDARs estudiadas, tal y como se muestra en el Anexo VII, las lámparas que se han de considerar para la instalación piloto son las de 1-5 mgd y por tanto el precio promedio de éstas es de 575 \$ (446,94 €), siendo el coste de instalación típico de un 150% el precio de la lámpara.

Considerando el diseño propuesto, así como la geometría típica de una lámpara UV, cuya longitud estándar es de 1,5 metros y su diámetro de 2 cm, el número de lámparas necesarias depende del espacio que se deja entre ellas. Si el espacio es de 10 cm, entonces en cada columna de lámparas se tendrán un total de 75 y considerando la anchura de 13 lámparas, hace un total de 975 lámparas en cada una de las 100 instalaciones de lámparas que

existen en el tanque. Si el espacio fuera de 12 cm, entonces se tienen un total de 832 lámparas en cada una de las 100 instalaciones que existen dentro del tanque.

Dadas estas configuraciones y considerando los precios encontrados en la bibliografía, los rangos de precio son:

- Separación de 10 cm: En este caso el número de lámparas necesarias es de 97500, y por tanto el coste de compra es de entre 30.090.786 € y 103.460.762,94 €, que teniendo en cuenta el coste de instalación de las lámparas, queda entre 22.568.089,50 € y 206.921.525,88 €.
- Separación de 12 cm: En este caso el número de lámparas necesarias es de 83200, y por tanto el coste de compra es de entre 25.678.326,41 € y 88.271.857,83 €, que teniendo en cuenta el coste de instalación de las lámparas, quedar entre 19.258.744,81 € y 176.543.715,66 €.

No se consideran otros gastos de construcción como son aquellos correspondientes al propio depósito y a la geometría que éste presenta, ni gastos asociados a los distintos controladores existentes en el esquema (pH, temperatura, apertura compuerta) así como tampoco aquellos gastos debidos a otros equipos como son los agitadores necesarios tanto en el primer tanque como en el segundo.

Considerados los costes iniciales de instalación, los siguientes costes a analizar son los de operación y mantenimiento de la instalación. Estos costes de mantenimiento incluyen: la electricidad consumida, los recambios necesarios, los productos químicos necesarios para la limpieza, la contratación del personal preciso para el mantenimiento, así como otras posibles reparaciones necesarias en este tipo de instalaciones. De acuerdo con la bibliografía, este coste oscila entre 66,33 y 76,73 €/lámpara, por lo tanto en la instalación con una separación de 10 cm el coste de mantenimiento es de entre 6.467.175 € y 7.481.175 €, mientras que en la configuración en la que la separación es de 12 cm el coste es de entre 5.518.656 € y 6.383.936 €.

Teniendo en cuenta que el volumen tratado en cada instalación al cabo de un año es de unos 176.970 m³/año (suponiendo que no se encuentra parado en ningún momento del año), y considerando que la inversión inicial se amortiza linealmente en 10 años. Los costes en Euros se pueden resumir tal y como aparecen en la tabla 6.7.

Tabla 6.7: Resumen de costes asociados a la instalación y operación del equipamiento

Tipo de coste	Coste (€/m ³)	
	Separación = 10 cm	Separación = 12 cm
Reactivos	HCl = 0,283; NaOH = 3,70; H ₂ O ₂ = 0,014	
Instalación	12,75 – 116,92	10,88 – 99,76
Mantenimiento y Operación	36,54 - 42,27	31,18 - 36,07

Para determinar la viabilidad económica de esta técnica se ha de comparar con los costes derivados de otras técnicas de desinfección como son por ejemplo la cloración o la ozonización.

Según un estudio efectuado por la Water Environment Research Foundation en 1995, siendo el clima promedio seco y el caudal tratado de 3.846,15 m³/día, el coste anual de mantenimiento de la planta es de 38.456,80 €, incluyendo estos gastos el consumo de energía, los productos de limpieza, las posibles reparaciones y el salario del personal, cuando la dosis utilizada de cloro gas sea de entre 5-20 mg/L. Esto implica que el coste ponderado es de 0,0274 €/m³. Pero el cloro gas no es la única fuente de cloro existente, también se puede obtener a partir de hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio o por generación in-situ.

De acuerdo al suministrador Chemical Feeding Technologies, Inc., el contenido de cloro en las distintas fuentes mencionadas y el precio de las mismas es el que se muestra en la tabla 6.8, por lo que el precio ponderado en cada uno de los casos será el que aparece en dicha tabla.

Tabla 6.8: Fuentes y costes de cloración

	Cloro gas	Hipoclorito de sodio	Hipoclorito de calcio	Generación In-situ
Contenido de Cloro	100%	12,5%	60-70%	<1%
Coste	Coste unitario	3-5 veces	3-7 veces	Coste unitario
Coste ponderado (€/m³)	0,0274	0,6576-1,096	0,1174-0,32	>0,274

Si se compara la cloración con el sistema propuesto se observa que la diferencia de costes operativos es de entre aproximadamente 2 y 6 órdenes de magnitud, lo cual hace del sistema propuesto una solución demasiado cara.

Por otro lado, la ozonización tiene un coste asociado que es el que se muestra en la tabla 6.9 [García, 2010].

Tabla 6.9: Costes asociados a la ozonización

Costes €/L	Ozono	Ozono/H ₂ O ₂	Ozono/H ₂ O ₂ /UV
Generación de ozono	0,0254-0,0369	0,0254-0,0369	0,0254-0,0369
Adición de H₂O₂	-	0,00297	0,00297
Radiación UV	-	-	0,0258
Total	0,0254-0,0369	0,0284-0,0397	0,0582-0,0695

Por tanto, comparando ambos métodos de desinfección se puede observar como la ozonización es también mucho más económica que la solución propuesta.

7. Conclusiones

Las bacterias que se encuentran habitualmente en las aguas de salida de depuradoras de acuerdo con la bibliografía estudiada son: *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Clostridium perfringens* y *Pseudomonas aeruginosa*. También es posible encontrar en algunas ocasiones *Salmonella* y *Legionella*. En la caracterización microbiológica del agua de salida de las distintas EDARs estudiadas se obtienen poblaciones bacterianas de todas las citadas anteriormente, en un rango de 10^1 - 10^7 UFC/100 mL, a excepción de *Salmonella* y *Legionella*. Las concentraciones de estas poblaciones bacterianas se encuentran dentro de los rangos definidos en la bibliografía salvo las poblaciones de *E.coli* y *Staphylococcus aureus* cuyas concentraciones son incluso superiores.

La supervivencia de las bacterias está condicionada por las condiciones de pH del medio en el que se encuentran. Para valores de pH por debajo de 5, la muerte celular tiene lugar en un breve espacio de tiempo por lo que hay que trabajar a valores de pH iguales o superiores a 5 para que sea posible cuantificar el efecto del tratamiento efectuado.

El cloruro de hierro (FeCl_3) actúa como un ácido por lo que es importante controlar el pH tras su adición para garantizar que las condiciones permiten la supervivencia de las colonias bacterianas.

Las características físico-químicas del agua utilizada afectan a la desinfección obtenida a través de parámetros como la turbidez o los sólidos en suspensión. Las condiciones ambientales a las que se encuentra sometida la planta de lodos activos también influyen en la reproducibilidad de las condiciones.

En relación a la metodología analítica, el coeficiente de variación de Pearson es de un 7% en el caso de los *Enterococcus* y de un 14% para *E.coli*, por lo que la reproducibilidad de los resultados es buena, pudiendo considerarse homogéneo el método utilizado.

Para la desinfección la presencia de peróxido de hidrógeno en los tratamientos de oxidación avanzada estudiados es imprescindible puesto que inicia la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS) como son los radicales hidroxilo (OH^\cdot) o los radicales superóxido (O_2^\cdot) que son en los que se basan los procesos de oxidación avanzada. Los radicales generados reaccionan con los componentes celulares provocando lesiones que conducen a la inactivación o incluso a la muerte celular. El peróxido de hidrógeno en contacto con el hierro presente en la célula, necesario para las actividades vitales básicas de la misma, produce un aumento de radicales intracelulares a través de una reacción Fenton, que aumentan el efecto letal inicial de los radicales.

La desinfección mediante peróxido de hidrógeno presenta un máximo en relación a la concentración de éste puesto que inicialmente la generación de especies reactivas de oxígeno es inexistente debido a la ausencia de peróxido, y a partir de cierta concentración de peróxido, la generación de ROS disminuye debido a que a concentraciones demasiado elevadas, el peróxido puede actuar como scavenger de ROS produciendo un efecto inhibitorio.

La radiación ultravioleta favorece la formación de los radicales hidroxilo y superóxido. Las células contienen cromóforos intracelulares que absorben la radiación UV-A y UV-B, lo que en presencia de oxígeno resulta tóxico para la célula pues favorece la generación de especies reactivas de oxígeno, aumentando la desinfección.

En los tratamientos de oxidación avanzada estudiados a pH=7 se produce una inhibición en la formación de radicales hidroxilo y por consiguiente la desinfección alcanzada es menor. A su vez, valores de pH por encima del neutro favorecen la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno gas, por lo que existe un descenso en el poder desinfectante para valores de pH básicos.

Para que el hierro actúe en las reacciones Fenton, es necesario que se encuentre en disolución puesto que así formará los complejos más activos en términos de fotoactividad, de ahí la importancia de trabajar a pH ácido. Bajo las condiciones de pH estudiadas, el efecto del hierro es inexistente o incluso desfavorable en términos de desinfección.

El tratamiento más efectivo en términos de desinfección en las condiciones estudiadas corresponde a aquel con una dosis de H_2O_2 de 20 mg/L, en ausencia de hierro, con radiación y a pH =5.

Los ejemplos que existen en la actualidad de este tipo de tratamiento son principalmente a escala de laboratorio y por consiguiente la geometría que presentan no siempre será aplicable a un proceso a escala real.

En términos económicos, la instalación propuesta, consistente en tres tanques en serie siendo el primero donde se añade el peróxido de hidrógeno y se acondiciona el pH, el segundo es aquel donde se produce el tratamiento de desinfección al hacer circular el agua a través de lámparas UV y el tercero es donde se acondiciona el vertido a los valores de pH requeridos, es más cara que los tratamientos de desinfección alternativos como son la cloración o la ozonización.

8. Bibliografía

- Al-Hayek, N.; Doré, M. 1985. *"Oxidation of organic compounds by Fenton's reagent: possibilities and limits"*. Environment Technology Letters, 6 (1), 37-50.
- Amigó, J.; Buhigas, G.; Ortega, E. 2001. *"Caracterización de la degradación de Sulfametazina mediante Foto-Fenton"*. Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería Química, Universidad de Barcelona.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. 1999. *"Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery"*. Catalysis Today, 53, 51-59.
- 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.
- B.O.E., 2003. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. B.O.E. número 045 de 21/02/2003.
- Bonadonna, L.; Briancesco, R.; Ottaviani, M.; Veschetti, E. 2002. *"Occurrence of Cryptosporidium oocysts in sewage effluents and correlation with microbial, chemical and physical water variables"*. Environmental Monitoring And Assessment, 75(3), 241-252.
- Bourrouet A., García J., Mujeriego R., Peñuelas G. 2001. *"Faecal bacteria and bacteriophage inactivation in a full-scale UV disinfection system used for wastewater reclamation"*. Water Science and Technology, 43(10), 187-194.
- Bueno J. L. 1997. *"Contaminación e Ingeniería Ambiental. Contaminación de las Aguas"*. Ed. F.I.C.Y.T.
- Carlberg, D.M. 2005. *"Cleanroom Microbiology for the Non-Microbiologist"*. CRC Press. ISBN 0-8493-1996-X.
- Coello Oviedo, M.; López-Ramírez, J.A.; Sales, D.; Quiroga, J.M. 2003. *"Evolution of an activated sludge system under starvation conditions"*. Chemical Engineering Journal, 94(2), 139-146.
- Darby, J.L; Parker, J.A. 1995. *"Particle-associated coliform in secondary effluents - shielding from ultraviolet-light disinfection"*. Water Environment Research, 67(7), 1065-1075.
- De Laat, J.; Gallard, H. 1999. *"Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling"*. Environmental Science & Technology, 33(16), 2726-2732.

- D.O.C.E., 1982. *Directiva 82/243/CEE* del Consejo referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros relativas a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensoactivos aniónicos. D.O.C.E, nº L 109 de 22.04.1982.
- 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.
- Drakopoulou, S.; Terzakis, S.; Fountoulakis, M.S.; Mantzavinou, D.; Manios, T. 2009. *"Ultrasound-induced inactivation of gram-negative and gram-positive bacteria in secondary treated municipal wastewater"*. Ultrasonics Sonochemistry, 16(5), 629-634.
- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M. 2002. *"Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation"*. Water Research, 36, 1034-1042.
- Faust, B. C.; Hoigné, J. 1990. *"Photolysis of iron (III)-hydroxyl complexes as sources of hydroxyl radicals in clouds, fog and rain"*. Atmospheric Environment, 24, 79-89.
- Fenton, H.J.H. 1894. *"Oxidation of tartaric acid in the presence of iron"*. Journal of Chemistry Society 65, 899-910.
- Folch, M.; Alcalde, L.; Enguix, S.; Salgot, M.; Tapias, J.; Martínez, F. 2008. *"Reutilización de efluentes secundarios: sistemas de regeneración. Secondary effluent reuse: Reclamation systems"*. XXXI Congreso Interamericano de Ingenieros, Santiago de Chile.
- Forero, J. E.; Ortiz, O. P.; Rios, F. 2005. *"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.
- García, I. Junio 2010. *"Aplicación de tratamientos basados en ozono en la regeneración de aguas residuales. Estudio de la degradación de sustancias peligrosas"*. Proyecto Fin de Carrera.
- Gesche, E.; Vallejos, A.; Saez, M. 2003. *"Eficiencia de anaerobios sulfato-reductores como indicadores de calidad sanitaria del agua. Método del número más probable (NMP)"*. Arch. Med. Vet., 35(1), 99-107.
- Glaze, W.H. 1987. *"Drinking water treatment with ozone"*. Environmental Science and Technology, 21, 224-230.
- Glymph, T. 2005. *"Wastewater Microbiology: A Handbook for Operators"*. American Water Works Association, USA.
- Gross, M.A. 2005. *"Wastewater Characterization Text"*. in (M.A. Gross and N.E. Deal, eds.) University Curriculum Development for Decentralized Wastewater Management. National Decentralized Water Resources Capacity Development Project. University of Arkansas, Fayetteville, AR.

- Guimaraes, J.R.; Ibáñez, J.; Litter, M.I.; Pizarro, R. 2001. *“Desinfección de agua. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea”*. Libro colectivo CYTED. Editor por Miguel A. Blesa. ISBN: 987-43-3809-1.
- Hassani M. 2007. *“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.
- Ibarz, C. 2008. *“Desactivación de Enterococos en agua natural mediante fotocátalisis con TiO₂ y radiación solar”*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza.
- Jing, G.; Jeng, H.W.; Bradford, H.; Engle, A.J. 2005. *“Comparison of E.Coli, enterococci, and fecal coliform as indicator for brackish water quality assessment”*. Water Environment Research, 77(5), 433.
- Kadam, A.M.; Oza, G.H.; Nemade, P.D.; Shankar, H.S. 2008. *“Pathogen Removal from Municipal Wastewater in Constructed Soil Filter”*. Ecological Engineering, 33(1), 37-44.
- Kalavrouziotis, I.K.; Robolas, P.; Koukoulakis, P.H.; Papadopoulos, A.H. 2008. *“Effects of municipal reclaimed wastewater on the macro- and micro-elements status of soil and of Brassica oleracea var. Italica, and B. oleracea var. Gemmifera”*. Agricultural Water Management, 95(4), 419-426.
- Kang, N.; Lee, D.S.; Yoon, J. 2002. *“Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols”*. Chemosphere, 47, 915-924.
- Keyer, K.; Imlay, J.A. 1996. *“Superoxide accelerates DNA damage by elevating free-iron levels”*. Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America, 93(24), 13635-13640.
- Kiwi, J.; Pulgarin, C.; Peringer, P.; Gratzel, M. 1993. *“Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment”*. Applied Catalysis B: Environmental, 3, 85-99.
- Lanao M., Ormad M. P., Goñi P., Miguel N., Ovelleiro J. L. 2007. International Conference & Exhibition. Sustainable Agri-Food Industry. Use of Ozone & Related Oxidants. Valencia.
- Llorente, C.; Leyda, L.; Costa, S.; Sala, L. 2005. *“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.
- López, A. Junio 2010. *“Aplicación de procesos convencionales en la regeneración de aguas depuradas: eliminación de contaminantes peligrosos”*. Proyecto Fin de Carrera.
- Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W. 2009. *“Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends”*. Catalysis Today, 147(1), 1-59.

- Maldonado, M.I. 2010. CIEMAT. Plataforma Solar de Almería. Jornada Técnica Estaciones de Tratamiento de Aguas, Zaragoza.
- Manzano, M.A.; Perales, J.A.; Sales, D.; Quiroga, J.M. 2004. *"Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils"*. Chemosphere, 57, 645-654.
- Mara, D. D., Cairncross, S. 1989. *"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).
- Marín, R. 2003. *"Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. Tratamiento y control de calidad de aguas"*. Ediciones Díaz de Santos, S.A.
- Martínez; López. 2001. *"Efecto de hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de suelo arcilloso"*. Terra 19, 9-17.
- Martínez, F.; Melero, J. A.; Botas, J. A.; Pariente, M. I.; Molina, R. 2007. *"Treatment of phenolic effluents by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation over Fe₂ O₃ /SBA-15 extruded catalyst in a fixed-bed reactor"*. Industrial & Engineering Chemistry Research 46, 4396-4405.
- Meier, L.; Koob, C.; Ludwig, W.; Amman, R.; Frahm, E.; Hoffmann, S.; Obst, U; Schleifer, K.H. 1997. *"Detection of enterococci with rRNA targeted DNA probes and their use for hygienic drinking water control"*. Water Science and Technology. 35(11-12), 437-444.
- Miguel, N. 2010. *"Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada"*. Tesis Doctoral. Zaragoza.
- Miguel N., Ormad M. P., Ibarz C., Lanao M., Ovelleiro J. L. 2007a. International Conference & Exhibition. Sustainable Agri-Food Industry. Use of Ozone & Related Oxidants. Valencia.
- Miguel N., Ormad M. P., Ibarz C., Lanao M., Ovelleiro J. L. 2007b. IOA-IUVA World Congress Los Angeles, California.
- www.mma.es, página principal del ministerio del Medio Ambiente y Medio rural y Marino. Última consulta, julio 2010.
- Molleda, P.; Blanco, I.; Ansola, G.; de Luis, E. 2008. *"Removal of wastewater pathogen indicators in a constructed wetland in Leon, Spain"*. Ecological Engineering, 33(3-4), 252-257.
- Moncayo-Lasso, A.; Sanabria, J.; Pulgarín, C.; Benítez, N. 2009. *"Simultaneous E. coli inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water"*. Chemosphere, 77(2), 296-300.

- Moreno M., Navarrete P., Virgós L. 1998. *“Conceptos básicos de microbiología de las aguas subterráneas”*. Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Murray, C.; Parsons, S.A. 2004. *“Removal of NOM from drinking water: Fenton’s and photo-Fenton’s processes”*. Chemosphere, 54, 1017-1023.
- Neyens, E.; Baeyens, J.A. 2003. *“A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique”*. Journal of Hazardous Materials, B89, 33-50.
- OMS. 1995. *“Guías para la calidad del agua potable. Vol 1. Recomendaciones”*. ISBN: 92-4-354460-8.
- Pedro, T. Junio 2010. *“Estudio de la degradación de sustancias peligrosas presentes en aguas de salida de EDAR mediante tratamientos basados en luz UV”*. Proyecto Fin de Carrera.
- Pignatello, J.J. 1992. *“Dark and photoassisted Fe³⁺-Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide”*. Environmental Science & Technology, 26(5), 944-951.
- Reinoso, R.; Torres, L.A.; Bécares, E. 2008. *“Efficiency of natural systems for removal of bacteria and pathogenic parasites from wastewater”*. Science of The Total Environment, 395(2-3), 80-86.
- Richardson, S.D; Plewa, M.J; Wagner, E.D; Schoeny, R.; DeMarini, D.M. 2007. *“Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research”*. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 636(1-3), 178-242.
- Rivas, F. J.; Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Navarrete, V.; Gimeno, O. 2002. *“Cooxidation of p-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton’s like system Fe(III)/H₂O₂”*. Journal of Hazardous Materials B91, 143-157.
- Shannon, K.E.; Lee, D.-Y.; Trevors, J.T.; Beaudette, L.A. 2007. *“Application of real-time quantitative PCR for the detection of selected bacterial pathogens during municipal wastewater treatment”*. Science of The Total Environment, 382(1), 121-129.
- Spuhler, D.; Rengifo-Herrera, J.A; Pulgarín, C. 2010. *“The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing Escherichia coli K12”*. Applied Catalysis B: Environmental, 96(1-2), 126-141.
- Szpyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S.N. 2001. *“A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent”*. Water Research, 35(9), 2129-2136.

- Torrades, F.; Pérez, M.; Mansilla, H.D.; Peral, J. 2003. *"Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents"*. Chemosphere, 53(10), 1211-1220.
- Tortor, G.J.; Funke, B.R.; Case C.L. 1993. *"Introducción a la microbiología"*. Editorial ACRIBIA, S.A. Zaragoza.
- Tyrrel, R.M.; Keyse, S.M. 1990. *"New trends in photobiology the interaction of UVA radiation with cultured cells"*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 4(4), 349-361.
- Walling, C. 1975. *"Fenton's reagent revisited"*. Accounts. Chemical Research, 9, 125-131.
- Wang, Q.; Lemley, A.T. 2002. *"Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment"*. Water Research, 36, 3237-3244.
- Wéry, N.; Lhoutellier, C.; Ducray, F.; Delgenès, J.P.; Godon, J.J. 2008. *"Behaviour of pathogenic and indicator bacteria during urban wastewater treatment and sludge composting, as revealed by quantitative PCR"*. Water Research, 42(1-2), 53-62.
- Yates, M.V., Gerba, C.P. 1998. *"Microbial considerations in wastewater reclamation and reuse"*. Wastewater Reclamation and Reuse. Water Quality Management Library, 10, 437-488.
- Yuranova, T.; Mosteo, R.; Bandara, J.; Laub, D.; Kiwi, J. 2006. *"Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating"*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 244, 160-167.