

Proyecto Fin de Carrera



**APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS BASADOS EN
OZONO EN LA REGENERACIÓN DE AGUAS
RESIDUALES. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN
DE SUSTANCIAS PELIGROSAS**

Realizado por:
Isabel García Suescun

Directora: Judith Sarasa Alonso

Ingeniería Química.

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza



Junio 2010

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dar las gracias...

..... A mis padres, por toda su confianza depositada en mí.

.....A mi hermana, por su amistad, apoyo y compañía en todo momento.

..... A Judith, por su ayuda, dedicación y apoyo.

..... A mis compañeros de clase, por tantos momentos compartidos y en especial a Diego, por su paciencia.

.....A mis compañeros de laboratorio, por todos los buenos momentos vividos que han sido muchos. En especial, a Nati y Andrea, por su apoyo incondicional en todos los aspectos desde el primer momento. A Jorge y Tamara, por sus aportes de locura en los días más difíciles y a Saskia, jamás encontraré la forma de agradecer su constante apoyo y confianza.

..... A mi pequeña gran familia, Txusi y Víctor, por aguantar lo inaguantable.

.....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)".

APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS BASADOS EN OZONO EN LA REGENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE SUSTANCIAS PELIGROSAS

RESUMEN

Las aguas regeneradas son aguas que ya han sido sometidas a un tratamiento de depuración en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), y a las cuales se aplica un posterior tratamiento adicional o complementario que permita adecuar su calidad al uso al que vaya a destinarse.

El inconveniente principal de la aplicación de oxidantes convencionales como el cloro en los tratamientos de regeneración es la posible formación de compuestos organohalogenados potencialmente cancerígenos. Con el fin de paliar estos inconvenientes, surgen los denominados procesos de oxidación avanzada (POAs). Los POAs son aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio. Estos métodos utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales OH^\cdot y se diferencian entre sí en la forma en la que generan dichos radicales.

En este estudio se investiga la ozonización como tratamiento de regeneración de aguas residuales. El ozono es un potente desinfectante y oxidante muy utilizado en tratamientos de potabilización. Además, se ha comprobado su eficacia en la eliminación de materia orgánica y sustancias orgánicas de carácter peligroso. El objetivo principal es eliminar las posibles sustancias peligrosas que aparecen en aguas de salida de EDAR. Para seleccionar las sustancias peligrosas más habituales en este tipo de aguas se realizó un estudio bibliográfico, se caracterizaron aguas de salida de cinco EDAR reales y se tuvo en cuenta la legislación. Las sustancias peligrosas objeto de estudio son plaguicidas: isoproturón, 3,4-dicloroanilina, prometón, terbutilazina, terbutrina, metolacoloro, clorpirifos y clorfenvinfos), nonilfenoles (4-tert-octilfenol) y cloroformo.

En primer lugar, se pone en marcha una planta piloto en el laboratorio para producir un agua sintética similar a un agua residual real de salida de una EDAR. Se realiza una caracterización de este agua, y a partir de ésta se optimiza el tratamiento con ozono. Se obtiene que la dosis adecuada es 12 mg/L. Una vez obtenido el proceso de forma óptima, se estudia las combinaciones de O_3 con H_2O_2 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ con una relación molar óptima en ambos casos de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3=0,5$.

Se aplican los tratamientos de ozonización sobre muestras sintéticas fortificadas con las sustancias peligrosas. Se obtiene generalmente mayor eficacia para los casos de las combinaciones que para el ozono como agente oxidante único. Para el caso del cloroformo se observa esa tendencia y se obtiene máxima degradación con $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 33,48 % de eliminación. Para los plaguicidas, generalmente la eficacia mejora al adicionar peróxido (excepto para el clorpirifos) y mejora al adicionar conjuntamente peróxido/UV, obteniéndose degradaciones de hasta un 60-70 % para los casos de clorfenvinfos, clorpirifos, metolacoloro, prometón y 3,4- dicloroanilina. Los tres tratamientos de ozonización para la eliminación de 4-tert-octilfenol resultan igual de eficaces obteniéndose porcentajes de degradación de 45-47%.

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos	3
2. Caracterización del agua de salida de una EDAR municipal basada en lechos bacterianos	9
2.1. Descripción de la EDAR municipal	9
2.2. Caracterización del agua de salida de la EDAR	11
2.2.1. Toma de muestras y conservación	11
2.2.2. Parámetros analizados	11
2.2.3. Resultados de la caracterización	14
3. Fundamentos teóricos de los tratamientos con ozono	19
3.1. Introducción	19
3.2. Procesos de oxidación con ozono	20
3.3. Proceso combinado O_3/H_2O_2	23
3.4. Procesos combinados O_3/UV y $O_3/UV/H_2O_2$	25
4. Procedimiento experimental	27
4.1. Preparación de la muestra sintética.....	27
4.1.1. Descripción de la planta piloto	27
4.1.2. Obtención del agua residual sintética	28
4.1.3. Fortificación de la muestra	29
4.2. Caracterización de la muestra sintética	29
4.2.1. Análisis de parámetros globales del efluente de la planta piloto	30
4.2.2. Análisis de sustancias peligrosas de la muestra fortificada	30
4.2.3. Análisis de toxicidad	30

4.3. Tratamientos de oxidación	30
4.3.1. Descripción de la instalación para los tratamientos con ozono.....	30
4.3.2. Descripción de la instalación para tratamientos combinados con UV .	31
4.3.3. Calibración del ozonizador	32
4.3.4. Optimización del tratamiento con ozono	33
4.3.5. Aplicación de los tratamientos basados en ozono	33
5. Resultados y discusión.....	35
5.1. Caracterización de la muestra sintética.....	35
5.2. Optimización del tratamiento con ozono.....	36
5.2.1. Evolución de los sólidos en suspensión.....	37
5.2.2. Evolución de la turbidez	37
5.2.3. Evolución de la materia orgánica.....	38
5.2.4. Evolución de <i>E.Coli</i>	39
5.3. Aplicación del tratamiento a la muestra fortificada.....	40
5.3.1. Degradación de Cloroformo.....	40
5.3.2. Degradación de plaguicidas.....	41
5.3.3. Degradación de 4-tert-octilfenol.....	41
5.3.4. Estimación de costes	42
6. Conclusiones.....	43
7. Bibliografía.....	45
8. Anexos.....	51
Anexo I: Metodología analítica.....	53
Anexo II: Resultados de la caracterización de cinco EDAR reales	73
Anexo III: Propiedades físico-químicas del ozono y método de cuantificación	83
Anexo IV: Propiedades de las sustancias peligrosas seleccionadas	89
Anexo V: Resultados de la caracterización de las muestras durante los tratamientos de optimización de ozono	97
Anexo VI: Resultados de aplicación de los tratamientos	103
Anexo VII: Estimación de costes.....	107

1. Introducción y objetivos

La posibilidad de reutilizar aguas residuales de origen urbano ya depuradas se ha considerado recientemente debido a la escasez estacional de agua en muchas regiones unido al aumento de la demanda de este recurso por parte de la población. Las aguas regeneradas son aguas que ya han sido sometidas a un tratamiento de depuración en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), y a las cuales se aplica un posterior tratamiento adicional o complementario que permita adecuar su calidad al uso al que vaya a destinarse. Este tratamiento tiene lugar en unas instalaciones denominadas Estaciones Regeneradoras de Aguas Residuales (ERAR), y la calidad final debe cumplir lo establecido 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 (B.O.E., 2007). En la figura 1.1. se puede observar un esquema de una Estación de Regeneración de Aguas.

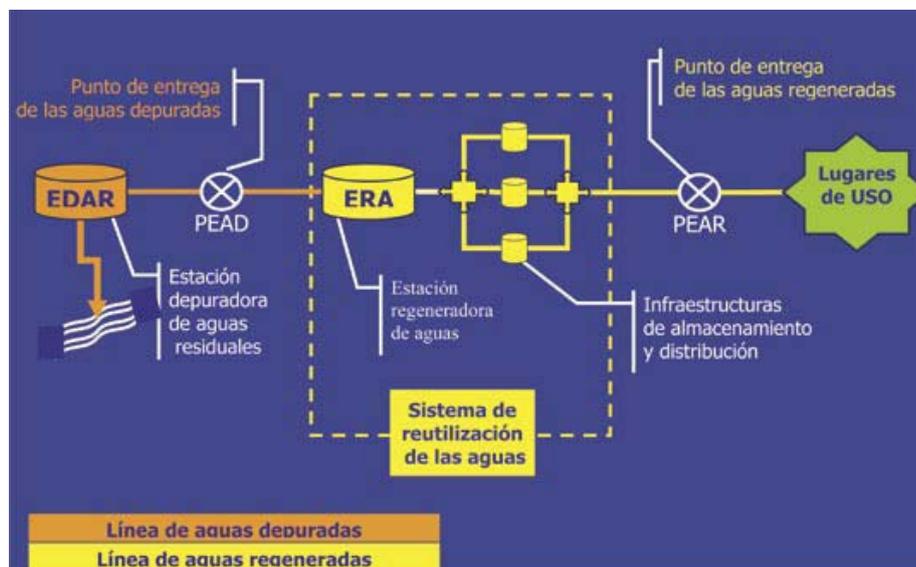


Figura 1.1. Esquema de regeneración de aguas residuales (Fuente: www.mma.es, 2010.)

Este RD establece limitaciones para diversos parámetros físico-químicos (turbidez y sólidos en suspensión), parámetros microbiológicos y para el caso de sustancias peligrosas se establece que deberán cumplir con las normas de calidad ambiental. Estas limitaciones dependen del uso posterior del agua. Por otro lado, este Real Decreto prohíbe determinados usos que presentan riesgos para la salud humana y el medio ambiente. Así, se prohíbe la reutilización de aguas para el consumo humano (salvo declaración de catástrofe en las que la autoridad sanitaria especificará los niveles de calidad exigidos a dichas aguas y los usos); para los usos propios de la industria alimentaria; para uso en instalaciones hospitalarias y otros usos similares; para el cultivo de moluscos filtradores en acuicultura; para el uso recreativo como agua de baño; para el uso en torres de refrigeración y condensadores evaporativos; para el uso en fuentes y láminas ornamentales en espacios públicos o interiores de edificios públicos, y para cualquier otro uso que la autoridad sanitaria considere riesgo para la salud de las personas o un perjuicio para el medio ambiente.

En cuanto a las normas de calidad ambiental (NCAs) para la protección de las aguas contra la contaminación por sustancias peligrosas, cabe destacar el *RD 995/2000* (B.O.E., 2000), por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico y establece NCAs para las denominadas sustancias Peligrosas Preferentes de lista II. Así mismo, en aplicación de la *Directiva Marco del Agua 2000/60/CE* (D.O.C.E.,2000), en la *Decisión 2455/2001/CE* (D.O.C.E.,2001) se establece la relación de Sustancias Peligrosas Prioritarias de la Unión Europea, cuyo vertido a aguas superficiales y subterráneas debe ser limitado. La *Directiva 2008/105/CE* (D.O.C.E., 2008) del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, establece normas de calidad ambiental para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales.

El uso de aguas residuales urbanas es una actividad que ha tenido lugar en España durante décadas, particularmente en las zonas costeras del Mediterráneo y en las islas Baleares y Canarias, debido al incremento de la escasez de agua fomentada por la rápida urbanización y el creciente volumen de aguas residuales. En la actualidad, se reutilizan 2.771.912 m³/día de las aguas depuradas. La distribución según cuencas hidrográficas se presenta en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Situación actual de regeneración en España (Fuente: www.mma.es, 2010).

Demarcación Hidrográfica Terrestre	Capacidad de reutilización m ³ /día
CUENCAS INTERNAS PAIS VASCO	9.529
TAJO	331.013
GUADIANA	3.870
GUADALQUIVIR	26.216
CUENCA MEDITERRANEA ANDALUZA	323.898
CUENCA ATLANTICA ANDALUZA	41.235
SEGURA	192.000
JUCAR	923.175
EBRO	75.776
CUENCAS INTERNAS DE CATALUÑA	515.624
BALEARES	207.846
GRAN CANARIA	56.330
FUERTEVENTURA	9.500
LANZAROTE	18.900
TENERIFE	37.000
TOTAL	2.771.912

La distribución de los diferentes usos del agua regenerada en España se muestra en la figura 1.2. El principal uso es el riego agrícola que supone un 53% del consumo total, siendo un 33% destinado al riego agrícola industrial y un 11% destinado al riego de campos de golf. La

agricultura es el mayor usuario de agua, en consecuencia, el riego agrícola es la principal aplicación de agua reutilizada. Los usos industriales y en acuicultura son los menos empleados.

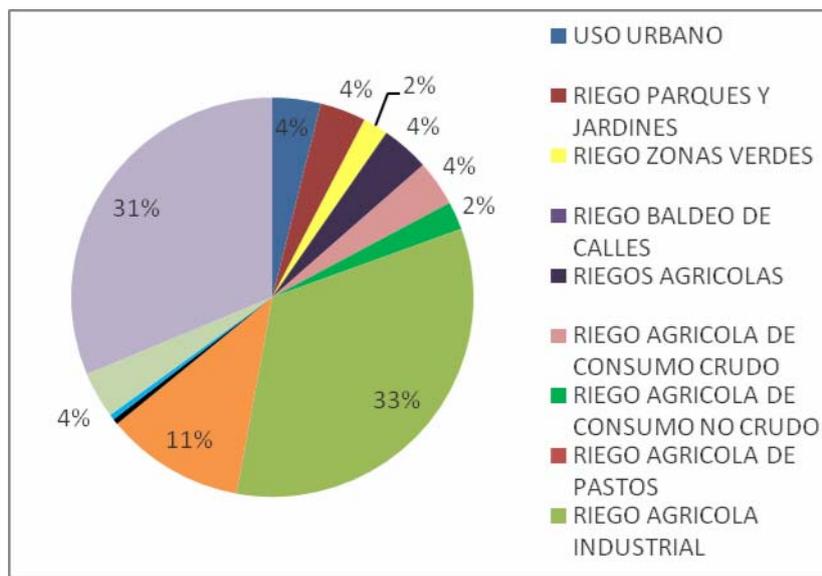


Figura 1.2. Distribución de los usos del agua regenerada en España (Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino).

El objetivo principal de este estudio es investigar la ozonización como tratamiento de regeneración de aguas residuales y muy especialmente enfocado a eliminar sustancias peligrosas que pueden contener las aguas de salida de EDAR. El ozono es un potente desinfectante y oxidante muy utilizado en tratamientos de potabilización. Además, se ha comprobado su eficacia en la eliminación de materia orgánica y sustancias orgánicas de carácter peligroso. El ozono puede reaccionar con los compuestos orgánicos disueltos a través de dos mecanismos: reacción directa de O₃ molecular y reacción indirecta o radicalaria a través de los radicales generados en la descomposición del ozono.

La acción directa del ozono sobre los contaminantes presentes en el agua es ventajosa ya que es capaz de degradar compuestos de alto peso molecular. Sin embargo, la ozonización da como resultado compuestos refractarios a la oxidación directa del ozono o es ineficaz para degradar determinados contaminantes, por lo que en muchos casos resulta conveniente la utilización de un oxidante menos selectivo que el O₃ molecular (Hoigné y Bader, 1976). Para ello, se utilizan compuestos en combinación con el ozono capaces de favorecer el mecanismo radicalario, mucho más rápido y no selectivo. Las combinaciones que favorecen la producción de radicales OH[·] que se estudiarán son O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV, denominados Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs).

Este trabajo se ha 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 de investigación "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008-01876/TECNO)" financiado por la Secretaría de Estado de Universidad e Investigación del

Ministerio de Ciencia e Innovación, la Diputación General de Aragón y la Fundación Caixa Catalunya.

De este modo, el objetivo principal se desglosa en los siguientes objetivos secundarios:

- Caracterizar el agua de salida de una EDAR real para conocer las sustancias peligrosas más habituales.
- Realizar un estudio bibliográfico para la identificación de las sustancias peligrosas más comunes en el agua de salida de EDARs.
- Poner en marcha una planta piloto para la obtención de una muestra sintética representativa del agua de salida de EDAR para realizar los experimentos de ozonización.
- Optimizar la dosis de ozono sobre la muestra sintética.
- Aplicar los distintos tratamientos de ozonización sobre la muestra sintética fortificada con las sustancias peligrosas seleccionadas como habituales.
- Estudiar la degradación de las sustancias peligrosas y definir el tratamiento más adecuado.
- Estimar costes derivados del tratamiento.

Para conseguir estos objetivos, en primer lugar se pone en marcha una planta piloto en el laboratorio que simule un agua residual real de salida de una EDAR. Se realizará una caracterización del agua, y a partir de ésta se optimizará dicho tratamiento de ozonización experimentando con distintas dosis de ozono. También se estudia la influencia de los sólidos en suspensión filtrando la muestra a través de distintos filtros de diferente luz de malla. En la evaluación de la efectividad del tratamiento se tendrán en cuenta parámetros físico-químicos como Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Química de Oxígeno (DQO), etc., y otros establecidos en el RD 1620/2007 como la turbidez, sólidos en suspensión y gérmenes patógenos. Una vez obtenido el proceso de forma óptima, se estudiará la posibilidad de utilizar combinaciones de O₃ con otros agentes catalizadores o reactivos (procesos de oxidación avanzada) para comprobar si se mejora la eficacia de dicho proceso de regeneración.

Una vez obtenido el tratamiento en condiciones óptimas, se elaborará una muestra sintética fortificada con las sustancias peligrosas objeto de estudio. Una vez realizado un estudio bibliográfico, caracterizadas aguas de salida de diferentes EDARs reales y teniendo en cuenta la legislación vigente sobre sustancias peligrosas se eligen las sustancias a considerar durante este trabajo.

Se aplicará el tratamiento de ozonización en condiciones óptimas y se determinará el grado de eliminación y/o degradación de estas sustancias. Durante el tratamiento se llevará un seguimiento de parámetros físico-químicos globales como pH, conductividad, oxígeno disuelto, demanda de cloro, DQO, COT y toxicidad, entre otros, para determinar el efecto de la aplicación del tratamiento a la propia calidad del agua. Se determinarán las condiciones para las cuales se obtiene la máxima eficacia de degradación al menor coste.

La estructura de la memoria es la siguiente:

- Capítulo 1: Introducción y objetivos
- Capítulo 2: Caracterización del agua de salida de una EDAR municipal basada en lechos bacterianos
- Capítulo 3: Fundamentos teóricos de los tratamientos con ozono
- Capítulo 4: Procedimiento experimental
- Capítulo 5: Resultados y discusión
- Capítulo 6: Conclusiones
- Capítulo 7: Bibliografía

Además se presentan diferentes anexos:

- Anexo I: Metodología analítica
- Anexo II: Resultados de la caracterización de cinco EDAR reales
- Anexo III: Propiedades físico-químicas del ozono y método de cuantificación
- Anexo IV: Propiedades de las sustancias peligrosas seleccionadas: clasificación y propiedades
- Anexo V: Resultados de la caracterización de las muestras durante los tratamientos de optimización de ozono
- Anexo VI: Resultados de aplicación de los tratamientos
- Anexo VII: Estimación de costes

2. Caracterización del agua de salida de una EDAR municipal basada en lechos bacterianos

Con el objeto de conocer las características del agua de salida de una planta depuradora y tener en cuenta las sustancias peligrosas presentes a considerar durante este proyecto, se realizó la caracterización de un efluente secundario de una EDAR municipal situada en la cuenca del río Ebro. A continuación se exponen los métodos de caracterización y resultados obtenidos.

2.1. Descripción de la EDAR municipal

En la tabla 2.1 se definen las principales características de diseño de la instalación. A continuación en la figura 2.1 se observa una imagen de la planta depuradora estudiada junto con sus etapas fundamentales.

Tabla 2.1. Características de la EDAR

Población censada	34.717 hab
Vertiente	Mediterránea
Habitantes equivalentes	46.237 hab
Caudal de diseño	20.416 m ³ /día
Caudal tratado	16.734 m ³ /día
Carga de diseño	6.879 Kg DBO ₅ /día
Carga de tratamiento	5.522 Kg DBO ₅ /día

El origen de estas aguas residuales, además de ser urbano, proviene de industrias cercanas a la población. Éstas son en su mayoría industrias químicas, textiles y mecánicas. El agua residual recogida llega a través de un sistema de colectores a la depuradora y es sometida a un pretratamiento que consiste en la separación de los sólidos gruesos a través de unas placas deflectoras o tamices (Punto 1, figura 2.1). Posteriormente, se procede al desarenado y desengrasado que consiste en la extracción de las partículas minerales y la eliminación de las grasas, aceites y en general, los flotantes (Punto 1, figura 2.1). A continuación, el agua obtenida pasa a un decantador primario cuya finalidad es disminuir la concentración de materia en suspensión (Punto 2, figura 2.1). Tras dicha eliminación, se procede a un tratamiento biológico aerobio mediante un lecho bacteriano.

La línea de agua cuenta con dos etapas de dichos filtros: filtros biológicos de alta carga (Punto 3, figura 2.1) y filtros biológicos de baja carga (Punto 5, figura 2.1). Éstos últimos se emplean de forma ocasional según el nivel de tratamiento requerido. Estos equipos contienen un relleno de plástico (figura 2.2), al cual se adhieren las bacterias que se alimentan de la carga contaminante, y por lo tanto, la eliminan del agua.

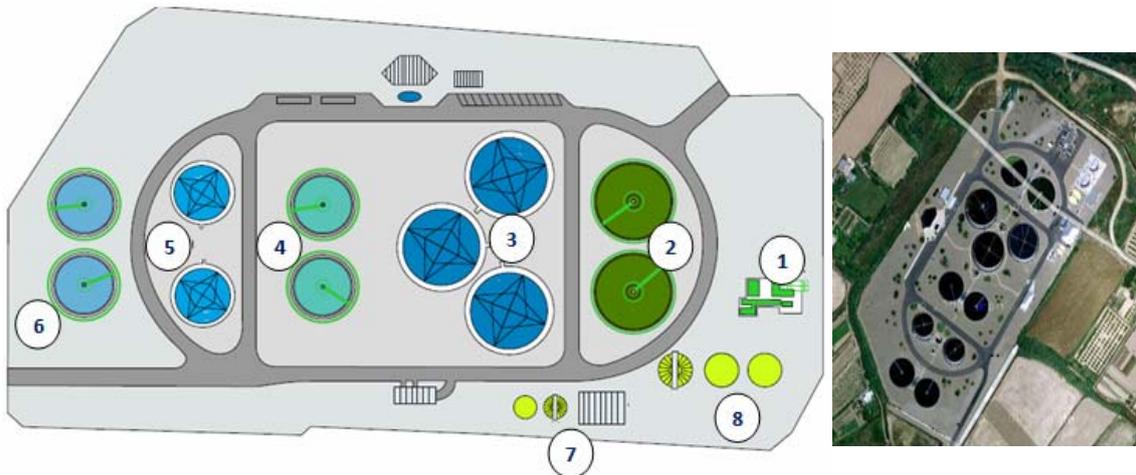


Figura 2.1. Esquema e imagen de la EDAR estudiada

Este tipo de tratamiento de aguas residuales está en auge debido a sus excelentes rendimientos.



Figura 2.2. Fotografía del tratamiento mediante filtros biológicos

Finalmente existe un decantador secundario (Punto 6, figura 2.1) cuyo objeto es la separación del fango biológico del agua clarificada que se vierte directamente al río. Si se trabaja con las dos etapas de filtros biológicos, entre ellas existe un decantador que ayuda en la eliminación de materia en suspensión (Punto 4, figura 2.1).

Los lodos obtenidos en los diferentes decantadores secundarios se almacenan (Punto 7, figura 2.1) y son sometidos a una etapa de digestión aerobia autotérmica termófila (ATAD) (Punto 8, figura 2.1). Posteriormente el lodo se lleva a un espesamiento y centrifuga. El fango final es trasladado y utilizado en la agricultura, actividad muy desarrollada en la zona.

2.2. Caracterización del agua de salida de la EDAR

2.2.1. Toma de muestras y conservación

La muestra objeto de estudio procede de la salida del decantador secundario como se observa en la figura 2.3. y fue recogida el 26/05/09 a las 12:45 horas. Se utilizaron garrafas de agua y frascos recolectores estériles. Se trasladó el agua al laboratorio y se almacenó a 4°C hasta su análisis.



Figura 2.3. Punto de muestreo

2.2.2. Parámetros analizados

Se midieron parámetros físico-químicos, biológicos, metales y contaminantes orgánicos para la obtención de un análisis completo de la muestra. A continuación se describen los parámetros y la metodología empleada.

2.2.2.1. Parámetros físico-químicos

Se analizaron los parámetros físico-químicos que se enumeran a continuación: pH, temperatura, conductividad, turbidez, demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico disuelto (COD), sólidos en suspensión (SS), demanda biológica de oxígeno (DBO₅), color, oxígeno disuelto, demanda de cloro (DC), alcalinidad y concentraciones de N Kjeldahl, P y distintos iones como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , CN^- , Br^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y ClO^{3-} . La medición de estos parámetros se realizó basándose en la metodología que se muestra en el Anexo I, tabla I.1. Además se presenta la metodología analítica de forma más detallada.

2.2.2.2. Parámetros microbiológicos

Debido a la gran variedad de patógenos que puede haber en una muestra de agua es prácticamente imposible medir directamente la concentración de todos ellos. Por ello, para el control de este tipo de contaminación se establece el análisis de una serie de microorganismos. Aunque estos microorganismos pueden ser bacterias, virus, protozoos y hongos, los tradicionalmente utilizados son los indicadores bacterianos.

Los parámetros bacteriológicos analizados en la muestra son: *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Clostridium perfringens* (esporas), bacterias anaerobias totales, *Salmonella*, *Legionella* y contaminación total (que se trata de la suma de colonias de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Enterococcus faecalis*). El análisis fue realizado según la metodología presentada en el Anexo I, en la tabla I.2.

2.2.2.3. Metales

La contaminación inorgánica se debe a concentraciones peligrosas de sustancias inorgánicas, fundamentalmente de metales pesados. Pueden existir en el agua trazas de plomo que es sumamente tóxico (Muñoz et al., 2008, Zheng et al., 2003), o mercurio más tóxico aún (Muñoz et al., 2008). También se pueden encontrar concentraciones de cobre, cadmio, cromo, zinc, etc. Estos metales están presentes en líquidos procedentes de las industrias o en los compuestos químicos. Se conocen también compuestos de arsénico desde la antigüedad, siendo extremadamente tóxico, aunque se emplean como componentes en algunos medicamentos (Kalavrouziotis et al., 2007). Éstos son peligrosos debido a su toxicidad y su capacidad de bioacumulación. Además se pueden detectar metales de transición como el Fe, Mn y Ni. Generalmente, los metales están presentes en una muy baja concentración pero pueden resultar un problema ambiental y sanitario.

Los metales analizados en esta muestra son: mercurio, aluminio, antimonio, arsénico, bario, berilio, boro, cadmio, cobalto, cobre, cromo, estaño, estroncio, hierro, litio, manganeso, molibdeno, níquel, plata, plomo, talio, vanadio y zinc. La determinación de mercurio se realizó mediante la técnica de generación de vapor frío y fluorescencia atómica basado en el método UNE-EN 13506 y en el método facilitado por el fabricante del equipo (P.S. Analytical). El análisis cuantitativo del resto de metales se realizó por el método de plasma de acoplamiento inductivo con espectrómetro de masas (ICP-MS), según el método EPA 200.8.

2.2.2.4. Contaminantes orgánicos

Los distintos compuestos orgánicos analizados fueron: PCBs, PAHs, hidrocarburos, nonilfenoles, plaguicidas y por último, compuestos volátiles y semivolátiles.

Los **PCBs** son liposolubles, poco biodegradables y con tendencia a bioconcentrarse en la cadena alimentaria. Por esta razón, generalmente se acumulan en los tejidos grasos de animales y humanos permaneciendo en ellos con los consecuentes efectos toxicológicos. Los PCBs que se analizaron son: PCB087, PCB095, PCB101, PCB105, PCB138, PCB141, PCB149, PCB153, PCB170, PCB174, PCB180, PCB187 y PCB194. Se analizan mediante el método EPA

8082, basado en cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas (CG/MS), previa extracción líquido- líquido.

Los **hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)** y los **nonilfenoles** se cuantificaron con el mismo método, el método EPA 550 el cual sigue un procedimiento de análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas (CG/MS), previa extracción líquido- líquido. Los **PAHs** constituyen una familia de compuestos ampliamente distribuida en el medio ambiente. El interés de conocer sus niveles ambientales radica fundamentalmente, en las propiedades carcinogénicas, mutagénicas y teratogénicas que poseen algunos de sus miembros. Los más potentes carcinógenos son el benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno y el dibenzo(ah)antraceno. Los PAHs analizados son: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, criseno, carbazola, dibenzo(ah)antraceno, fluoranteno, indeno(123-cd)pireno, fenantreno, pireno y fluoreno. Por otro lado, los **nonilfenoles** son desengrasantes y emulsionantes. Los nonilfenoles analizados son: nonilfenol technical y 4-tert-octilfenol. Éstos se utilizan en la fabricación de productos para la limpieza y desengrasado de maquinaria en la industria. Preocupan especialmente porque son potenciales disruptores endocrinos (Vincent y Sneddon, 2009).

La determinación de **hidrocarburos** se realiza mediante extracción líquido-líquido y posterior análisis, mediante Espectroscopía de Absorción por Infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR). Se basa en los métodos de Partición – Infrarrojo: 5520C y 5520F del *Standard Methods* y el método EPA 418.1.

Otros contaminantes orgánicos de interés son los **plaguicidas**. Son sustancias sintetizadas de forma artificial utilizadas para combatir las plagas y mejorar la producción agrícola. Son generalmente tóxicos para los organismos vivos y difícilmente degradables, convirtiéndose por lo tanto en agentes tóxicos de larga duración. Éstos se analizan según el método 525.2 de la EPA. Los plaguicidas que se analizan en la muestra son: Hexaclorobenceno, dicofol, pp'-DDD, op'-DDT, pp'-DDE, pp'-DDT, tetradifon, a-HCH, b-HCH, c-HCH, d-HCH, paration metil, aldrin, isodrin, endrin, dieldrin, 3,4-dicloroanilina, alacloro, isoproturon, diuron, trifluralina, prometon, atrazina, ametrina, propazina, prometrina, terbutrina, metoxicloro, desetilatrizina, 4,4'-diclorobenzofenona, clorpirifos, dimetoato, heptacloro, simazina, terbutilazina, a-endosulfan, endosulfan sulfato, clorfenvinfos, metolacloro, molinato, pentaclorobenceno, paration etil, heptacloro epoxi A, heptacloro epoxi B, 4-isopropilanilina, 1,3,5-triclorobenceno, 1,2,3-triclorobenceno y hexaclorobutadieno.

Los **compuestos volátiles** se analizan según los métodos 624 y 524 de la EPA, así como en el método 6200 del *Standard Methods* (APHA, 2005). Los compuestos analizados son: cloroformo, 1,1,1-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, benceno, tetraclorometano, tricloroetileno, bromodiclorometano, tolueno, percloroetileno, clorobenceno, dibromoclorometano, bromoformo, estireno, o-xileno, etilbenceno, m,p-xileno, 1,3-diclorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 1,2-diclorobenceno, isopropilbenceno, a-metilestireno, diclorometano y naftaleno. La cuantificación de los **compuestos semivolátiles** se realizó mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) basada en el método 6410 del *Standard Methods* (APHA, 2005), previa extracción líquido-líquido basado en el método 625 de la EPA. Éstos compuestos se clasifican en dos grupos: uno que engloba

compuestos organoclorados y otro que engloba compuestos derivados de la anilina (Anilinas). Los compuestos semivolátiles organoclorados que se analizadas son: 1,2,3,5-tetraclorobenceno, 1,2,4,5-tetraclorobenceno, 1,2,3,4-tetraclorobenceno. Por otro lado, las anilinas analizadas son: anilina, n-metilnilina, nitrobenzoceno, n,n-dimetilnilina, benzotiazol, ácido fosforditioico, 2,2'-ditiobisbenzotiazol, o,o,s-trimetil ester, benceno isotiocianato, 2-metilbenzotiazol, 3-metil-1,2-benzoisotiazol, 2(3h)-benzotiazolona, 2-mercaptobenzotiazol, o-cloroanilina, p-cloroanilina, m-cloroanilina, m-cloronitrobenzoceno, p-cloronitrobenzoceno y o-cloronitrobenzoceno.

2.2.3. Resultados de la caracterización

En general, las características y propiedades de estas aguas son muy diferentes y dependen fundamentalmente de factores, como por ejemplo, aportes industriales al vertido urbano y por otro lado del tipo de tratamiento al que han sido sometidas en la EDAR correspondiente. También influyen los hábitos de la población además de otros muchos impactos ambientales. Del mismo modo, los compuestos contaminantes que pueden detectarse en esas aguas son muy variados. En el Anexo II se presentan todos los análisis realizados en el agua de salida de esta EDAR y otras cuatro de la misma zona geográfica. Los resultados obtenidos en la caracterización del agua de salida de la EDAR estudiada se exponen a continuación.

2.2.3.1. Parámetros físico-químicos

En la tabla 2.2 se presentan los resultados de la caracterización físico-química del agua residual de la EDAR objeto de estudio, así como los rangos habituales respectivos encontrados en bibliografía.

Tabla 2.2. Resultados de caracterización físico-química de la muestra de la EDAR analizada

Parámetro	Valor	Bibliografía	Referencia
pH	7,93	7-8	(Hassanli et al.; 2009) (Kalavrouziotis et al; 2009) (Mendonça et al, 2007) (Santos et al, 2009)
Temperatura (°C)	15,8	-	
Conductividad (µS/cm)	1867	70 - 2207	(Llorente et al., 2008) (Folch et al., 2008)
Turbidez (NTU)	123	3 - 54,2	(Folch et al., 2008)
COD (mg C/L)	13,2	2,3- 634	(Mendonça et al., 2007) (Imai et al.,2002)
DQO (mg O ₂ /L)	52	19 - 98	(Hassanli et al., 2009)
SS (mg/L)	8	5,6 - 92,2	(Folch et al., 2008)
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	11	5 - 31	(Folch et al., 2008)
Color (PCU)	290	-	
O ₂ dis (mg O ₂ /L)	3,1	2,1 - 11,6	(Folch et al., 2008)
DC (mg Cl ₂ /L)	59	-	

ND: no detectado

Tabla 2.2. Resultados de caracterización físico-química de la muestra de la EDAR analizada

Parámetro	Valor	Bibliografía	Referencia
Alcalinidad (mgCaCO ₃ /L)	276	161-592	(Zheng et al., 2003) (Hassanli et al., 2009)
N Kjeldahl (mg/L)	5,2	-	
P (mg/L)	2,1	0,64-10,76	(Hassanli et al., 2009) (Santos et al., 2009)
K ⁺ (mg/L)	15,6	3,12 - 17,67	(Hassanli et al., 2009) Kalavrouziotis et al; 2009) (Folch et al., 2008)
Na ⁺ (mg/L)	255	169,05 - 304,7	(Hassanli et al., 2009) (Kalavrouziotis et al; 2009) (Folch et al., 2008)
NH ₄ ⁺ (mg/L)	7,2	0,5-2,30	(Hassanli et al., 2009)
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0,39	0,05	(Hassanli et al., 2009)
NO ₃ ⁻ (mg/L)	ND	5,50	(Hassanli et al., 2009)
CN ⁻ (mg/L)	0	0,0025-0,291	(Weingberg, Cook, 2002) (Zheng et al 2003)
C ₂ O ₄ ²⁻ (mg/L)	1,68	-	
Br ⁻ (mg/L)	ND	-	
Cl ⁻ (mg/L)	242,18	221,52-270,71	(Hassanli et al., 2009)
F ⁻ (mg/L)	0.17	-	
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	5,33	0,08-4,78	(Imai et al.,2002)
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	456,26	66-140	(Hassanli et al., 2009) (Zheng et al., 2003)
ClO ₃ ⁻ (mg/L)	ND	-	
Ca ²⁺ (mg/L)	202	59,60-145,86	(Folch et al., 2008)
Mg ²⁺ (mg/L)	53,4	21,63-38,25	(Hassanli et al., 2009) (Kalavrouziotis et al, 2009)

ND: no detectado

Se puede observar cómo los valores de los diferentes parámetros físico-químicos analizados están en consonancia con otros estudios consultados excepto la dureza del agua, que viene expresada como la concentración de Ca²⁺ y Mg²⁺. En este caso, la concentración de calcio y magnesio es algo superior a la encontrada. Los valores de sulfatos y fosfatos superan también los valores encontrados.

El agua de salida de la EDAR, cumple con las especificaciones marcadas en la Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas (D.O.C.E.,1991) para los parámetros de DBO₅, DQO y sólidos en suspensión.

Por otro lado, si estas aguas fueran objeto de reutilización deben tenerse en cuenta los parámetros legislados en el RD 1620/2007 según cada uso previsto. El RD regula las concentraciones máximas de M.E.S y turbidez. La concentración de sólidos en suspensión de 5 mg /L es la más restrictiva y la más permisiva es 35 mg/L. También se consideran los valores de turbidez de la muestra, siendo el valor más restrictivo 1NTU, aunque para la mayoría de los usos este parámetro no se limita. Teniendo en cuenta la caracterización físico-química del agua de la EDAR, no cumpliría con las limitaciones marcadas en el RD 1620/2007 por lo que sería

necesario realizar un tratamiento de regeneración que elimine como mínimo la materia en suspensión y la turbidez.

2.2.3.2. Parámetros microbiológicos

Los resultados del análisis microbiológico se representan en la tabla 2.3. junto con los valores bibliográficos encontrados:

Tabla 2.3. Resultados de los parámetros microbiológicos analizados en la EDAR

Parámetro	UFC/100 mL	Valores de Bibliografía UFC/100 mL	Referencia
<i>Legionella</i>	0	-	-
<i>Salmonella</i>	0	0 – $1,5 \cdot 10^4$	Avinash et al., 2009
<i>Escherichia coli</i>	$7,35 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^1 - 2 \cdot 10^5$	Molleda et al., 2008
<i>Enterococcus faecalis</i>	$5,80 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^4$	Avinash et al., 2009
<i>Staphylococcus aureus</i>	$2 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^3 - 1,7 \cdot 10^4$	Avinash et al., 2009
Anaerobias totales	$8,05 \cdot 10^5$	-	-
<i>Clostridium perfringens</i>	$1,64 \cdot 10^3$	0 - $4 \cdot 10^4$	Molleda et al., 2008
Contaminación total	$3,5 \cdot 10^6$	-	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$1,6 \cdot 10^5$	-	-

Los valores obtenidos con respecto a la contaminación microbiológica en la caracterización del efluente secundario de la EDAR se encuentran dentro de los valores típicos encontrados en bibliografía. Los valores de E.Coli (que se trata de una bacteria de origen fecal), y *Staphylococcus aureus* (procedentes de mucosas y en la piel de humanos, mamíferos y aves) son algo superiores a los encontrados por otros autores. Por otro lado, no se detectaron colonias de *Salmonella* y *Legionella* en las aguas de salida de la instalación.

Si se tiene en cuenta el RD 1620/2007, los parámetros microbiológicos que hay que considerar con respecto a la reutilización son la concentración de E.Coli y Nemátodos intestinales. Para el caso de E.Coli, la concentración más estricta es 0 UCF/ 100 ml mientras que para algunos usos previstos no se limita. Como se puede observar en el análisis microbiológico de la muestra, la concentración de esta bacteria puede superar los límites establecidos para la mayoría de los usos posteriores del agua excepto para los casos de uso ambiental cuya concentración no se fija, como es el caso de riego de bosques, zonas verdes y zonas no accesibles al público y silvicultura. Para el resto de los usos, sería necesario aplicar un tratamiento de desinfección para su reutilización.

2.2.3.3. Metales

Los resultados del análisis de metales se muestran en la tabla 2.4. Se comparan con los datos encontrados en bibliografía.

Tabla 2.4. Resultados del análisis de metales de la muestra de la EDAR

Metal	Concentración (µg/L)	Bibliografía (µg/L)	Referencia
As	2,70	0,62	(Kalavrouziotis et al; 2009)
Cd	<0,1	<LD	(Muñoz et al., 2008)
Cr	<2	1,25	(Kalavrouziotis et al., 2009)
Cu	8,7	2,73-36	(Kalavrouziotis et al., 2009) (Zheng et al., 2003)
Fe	50	102,89-130	(Kalavrouziotis et al, 2009) (Zheng et al., 2003)
Hg	<0,07	<LD	(Muñoz et al., 2008)
Mn	19,5	-	
Ni	12	0,42-7	(Muñoz et al., 2008) (Zheng et al., 2003)
Pb	1.1	1-6	(Muñoz et al., 2008) (Zheng et al., 2003)
Se	0,42	-	
Zn	38	69-109,76	(Kalavrouziotis et al., 2009) (Zheng et al., 2003)
Be	<0,5	-	
B	430	270-450	(Folch et al., 2008) (Kalavrouziotis et al;2009)
Co	0,8	-	
Ag	<0,25	-	
Al	230	-	
Mo	2	-	
Sb	0,7	-	
Sn	6	-	
Sr	2	-	
Tl	<0,1	-	
V	2,61	-	
Ba	21	-	
Li	23,2	-	

<LD: por debajo del límite de detección.

En el agua analizada, se puede decir que el resultado del análisis con respecto a la concentración de metales se encuentra dentro del rango encontrado en la recopilación bibliográfica, excepto en los casos de As y Ni que supera ligeramente y el Fe que está por debajo del valor obtenido de los autores.

2.2.3.4. Contaminantes orgánicos

De todos los compuestos orgánicos analizados (apartado 2.2.2.4), se presentan a continuación en la tabla 2.7 los únicos compuestos detectados junto con su concentración y valores bibliográficos encontrados.

Tabla 2.7. Resultados del análisis de compuestos orgánicos de la EDAR

Compuesto	Concentración	Bibliografía	Referencia
Hidrocarburos ($\mu\text{g/L}$)	730	20-170	Mendonça et al., 2007
Cloroformo ($\mu\text{g/L}$)	6,7	-	
Nonilfenol technical ($\mu\text{g/L}$)	0,11	0-80	Nelson et al., 2007
Clorpirifos ($\mu\text{g/L}$)	0,074	-	

Uno de los contaminantes orgánicos detectados han sido los hidrocarburos. Los procesos industriales y actividades inducidas por el hombre provocan con frecuencia el aumento de hidrocarburos en el agua. Éstos tienen estructuras moleculares complejas difíciles de degradar por los microorganismos y pueden aparecer en el vertido final de la EDAR.

También se encuentra cloroformo. El cloroformo presente en el agua surge debido a su empleo industrial ya sea como disolvente, en la elaboración de productos farmacéuticos o en su empleo en tintes.

Se ha detectado el plaguicida Clorpirifos, que se trata de un insecticida organofosforado empleado en la agricultura. Se trata de un compuesto muy tóxico.

En cuanto al nonilfenol technical presente en la muestra, puede aparecer debido a su origen en el empleo de detergentes de carácter industrial y doméstico. Los nonilfenoles son compuestos químicos que han sido usados como detergentes, emulsionantes, agentes humectantes, dispersantes y en agricultura como aditivos en formulaciones de pesticidas. Una gran cantidad de productos que contienen poli-etoxilatos de nonilfenol son utilizados en muchos sectores industriales que incluyen la fabricación de textiles, los procesos de producción de papel y pulpa de celulosa, de pinturas, resinas y recubrimientos protectores, en la industria del petróleo y recuperación de gas, la fabricación de acero, polietileno, PVC, etc.

No se han detectado compuestos tóxicos como PCBs, PAHs y otro tipo de plaguicidas o compuestos organoclorados(ver Anexo II).

3. Fundamentos teóricos de los tratamientos con ozono

3.1. Introducción

El inconveniente principal de la aplicación de oxidantes convencionales como el cloro es la posible formación de compuestos organohalogenados potencialmente cancerígenos. Estos compuestos son fundamentalmente derivados clorados del metano que surgen como producto de reacción del cloro con los compuestos orgánicos presentes en el agua. Los más abundantes son los trihalometanos (THMs). Con el fin de paliar los inconvenientes detectados en la aplicación de estos oxidantes convencionales, surgen los denominados procesos de oxidación avanzada (POAs).

Los procesos de oxidación avanzada se definen como aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio. Estos métodos utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales OH^\cdot (Glaze et al., 1987) y se diferencian entre sí en la forma en la que generan dichos radicales. Están implicadas también otras especies como el anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) y su ácido conjugado, el radical hidroperóxido (HO_2^\cdot) (Watts et al., 1999), el ozónido ($\text{HO}_3^\cdot / \text{O}_3^{\cdot-}$) y el peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{HO}_2^\cdot$).

Los radicales hidroxilo (OH^\cdot) tienen un alto poder oxidante superior a otros oxidantes tradicionales, como el ozono, el agua oxigenada, el dióxido de cloro y el cloro. En la tabla 3.1. se comparan los potenciales de oxidación de las diferentes especies químicas. Además, la baja selectividad de estos radicales hace que sean idóneos para su aplicación en tratamientos de aguas con fines oxidantes.

Tabla 3.1. Potenciales de oxidación para distintos agentes oxidantes.

<i>Especie química</i>	<i>Potencial de oxidación E° (V, 25 °C)</i>
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxilo (OH^\cdot)	2,8
Oxígeno atómico (O)	2,42
Ozono (O_3)	2,07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1,78
Radical perhidroxilo (HO_2^\cdot)	1,7
Permanganato (MnO_4^-)	1,68
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09
Yodo (I_2)	0,54

Estos radicales hidroxilo son especies extraordinariamente reactivas que atacan a la mayoría de moléculas orgánicas con velocidades de reacción del orden de 10^6 - 10^9 $M^{-1}s^{-1}$. En el caso de los microorganismos, los radicales OH^\cdot atacan la doble capa bilipídica que conforma la pared externa de la célula (reacciones de peroxidación lipídica) que son letales para ellos.

Tal como se observa en la tabla 3.2. estas técnicas se pueden clasificar en no fotoquímicas y fotoquímicas. Estas últimas se caracterizan por producir cambios fotoquímicos en una molécula, para lo cual se necesita de una fuente de radiación en el rango UV-visible (Liter,2004).

Tabla 3.2. Clasificación de los POAs

<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^\cdot)	Fotólisis directa
Ozonización con H_2O_2	Fotólisis del agua en el UV del vacío(UVV)
Procesos Fenton(Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-fenton
Tratamientos con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea
Plasma no térmico	Radiólisis γ
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	

3.2. Procesos de oxidación con ozono

El ozono es un gas azul pálido e inestable, que a temperatura ambiente se caracteriza por un olor picante, perceptible a menudo durante las tormentas eléctricas, así como en la proximidad de equipos eléctricos, según evidenció el científico holandés Van Marum en el año 1785. En el año 1840 el científico Schönbein demostró que se trataba de una especie química determinada, proporcionándole su fórmula y su nombre actual, ozono (palabra que procede del griego "ozein" cuyo significado es olor).

Su molécula O_3 se produce de manera artificial por medio de un ozonizador a partir de la activación de la molécula de oxígeno ambiental O_2 mediante una reacción endotérmica (para más información consultar el Anexo III). La reacción global de formación de ozono a partir del oxígeno se puede formular como:



La primera aplicación del ozono y la más extendida ha sido la desinfección de las aguas. Es la forma más activa del oxígeno, capaz de destruir virus, bacterias, parásitos, priones, hongos, mohos, esporas y otros muchos contaminantes por oxidación en pocos segundos. También actúa con gran rapidez sobre la materia orgánica debido a su alto poder de oxidación, superior al del cloro y al de otros agentes químicos utilizados normalmente. El ozono es capaz además de eliminar sustancias peligrosas como plaguicidas. Se ha encontrado en numerosos estudios que la ozonización es un proceso efectivo para la eliminación en agua de herbicidas del grupo de las triazinas (Lai et al, 1995), plaguicidas organofosforados (Tanaka et al., 1992), trifluralina y aldrín (Wu et al., 2007). Sin embargo, este proceso no resulta eficaz en la

eliminación de DDTs (Ormad et al., 1994). Del mismo modo, diurón y prometón presentan baja reactividad hacia el ozono (Chen et al., 2008) y paration metil y clorfenvinfos resultan compuestos relativamente resistentes a la degradación mediante ozonización (Maldonado et al., 2006; Wu et al., 2007). También se ha encontrado en estudios anteriores que el tratamiento de ozonización no resulta efectivo en la eliminación de lindano ni endosulfan (Roche et al., 1995). Para el caso de nonilfenoles estudiados, existen trabajos que demuestran efectiva su degradación mediante tratamientos de ozonización (Bo Ning et al.; 2007a,b).

El inconveniente principal del empleo del ozono en desinfección es la formación de subproductos que pueden ser generados en la reacción entre el ozono y la materia orgánica presente en el agua. Estos subproductos pueden ser el formaldehído, acetaldehído, glioxal, metil glioxal (Glaze et al., 1995), ácidos pirúvicos, oxálico, fórmico, acético y peróxido de hidrógeno, como se pueden observar en la Figura 3.2. En aguas que contienen alta cantidad de iones bromuro también se pueden generar subproductos de ozonización como bromoformo ó bromatos.

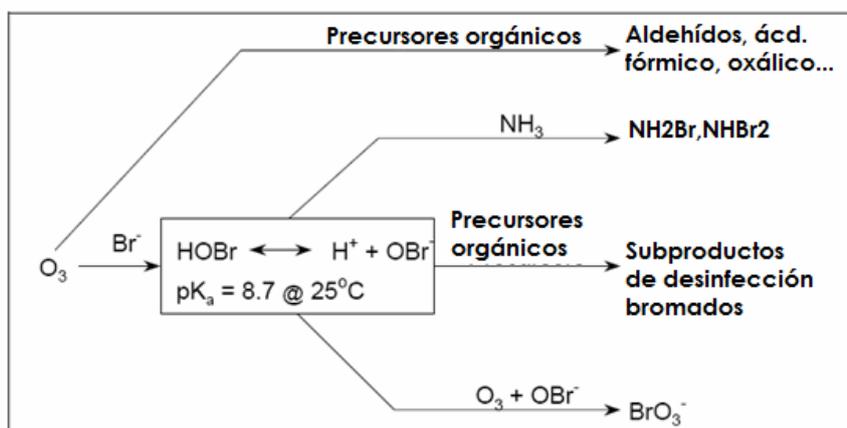


Figura 3.2. Subproductos de desinfección del ozono

En disolución acuosa, el ozono puede reaccionar con varios sustratos (M) de dos vías diferentes: mecanismo directo o indirecto.

- *Mecanismo directo:*

Se trata de una oxidación directa del sustrato orgánico mediante el ozono molecular. Son procesos más selectivos donde el ozono molecular actúa principalmente como dipolo o como agente electrófilo. Presenta cinéticas de 2º orden:

$$-\frac{dM}{dt} = k [O_3][M] \qquad k = 1 - 100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Los principales sustratos que reaccionan con el ozono según esta vía son hidrocarburos insaturados y compuestos aromáticos activados con sustituyentes donores de electrones (-OH, -NH₂, etc).

La condición que más favorece la vía molecular, es decir, se inhibe la descomposición del ozono es el medio ácido (Hoigné y Bader, 1976).

- *Mecanismo indirecto:*

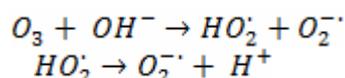
La reacción indirecta del ozono se produce a través de especies radicales generados a partir de su descomposición en el agua, siendo el más importante el radical hidroxilo (OH^\cdot ; +3,06 V). Estas reacciones son muy rápidas y no selectivas, presentando cinéticas de 2º orden:

$$-\frac{dM}{dt} = k [OH][M] \quad 10^8 \leq k \leq 10^{10} M^{-1} s^{-1}$$

Los sustratos típicos que reaccionan con el ozono según esta vía son hidrocarburos saturados y derivados halogenados, ácidos alifáticos, aldehídos, cetonas, alcoholes, hidrocarburos aromáticos desactivados, etc.

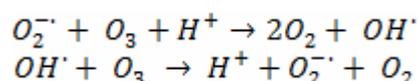
Los factores que favorecen la vía radicalaria son el medio básico (OH^-), adición de H_2O_2 , radiación UV, ácido fórmico, Fe^{3+} , etc. El ozono actúa de forma radicalaria mediante la descomposición de éste a pH neutro a través de reacciones en cadena, las cuales se presentan a continuación (Kuo et al, 1999):

Etapa de iniciación:



Los iniciadores son compuestos capaces de inducir la formación del ión superóxido (O_2^-) a partir de una molécula de ozono. Éstos pueden ser iones hidroxilo (OH^-), radicales hidropéroxido (HO_2^\cdot) y algunos cationes, o bien orgánicos como el ácido glioxálico, ácido fórmico o sustancias húmicas.

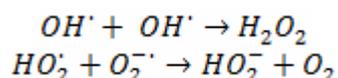
Etapa de propagación:



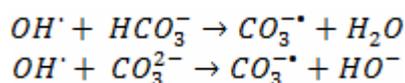
Los promotores o propagadores de las reacciones en cadena son todas las moléculas orgánicas e inorgánicas capaces de regenerar el ion superóxido (O_2^-) a partir de un radical hidroxilo (OH^\cdot). Los más comunes son los compuestos que incluyen grupos arilo, ácido fórmico, ácido glioxálico, alcoholes primarios y ácidos húmicos.

Etapa de finalización:

Son reacciones que conducen a la ruptura de la cadena de reacciones. Las más destacadas son:



Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales hidroxilo (OH^\bullet) sin regenerar el anión superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Los más comunes son los iones carbonato y bicarbonato, los grupos alquilo, alcoholes terciarios y sustancias húmicas. Por ello, hay que tener especial cuidado cuando la alcalinidad del agua es elevada (iones carbonato y bicarbonato), ya que consumen los radicales hidroxilo generados para formar radicales del ión carbonato ($CO_3^{\bullet-}$), también oxidante pero con menor capacidad (Parsons, 2004).



La figura 3.3 muestra el esquema de descomposición del ozono a través del mecanismo radicalario.

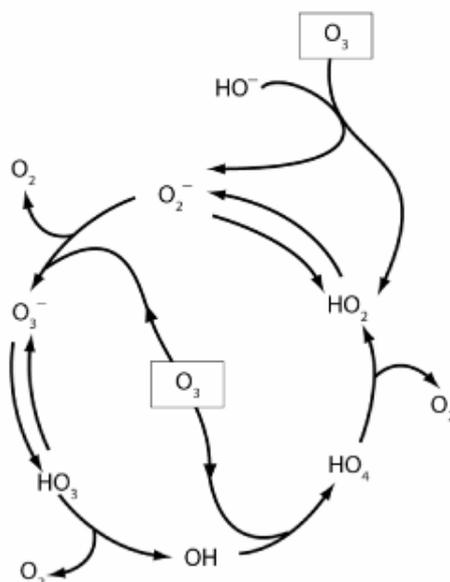


Figura 3.3. Descomposición del ozono a través del mecanismo radicalario.

3.3. Proceso combinado O_3/H_2O_2

El ozono, como se ha comentado anteriormente, puede degradar por sí solo compuestos orgánicos de elevado peso molecular. Sin embargo la ozonización conduce a pequeños compuestos que son refractarios al ozono, por lo que resulta conveniente la utilización de un nuevo oxidante o de un catalizador.

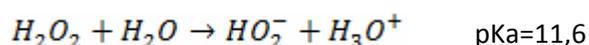
Entre las posibles combinaciones de agentes oxidantes, el ozono con peróxido de hidrógeno es una de las técnicas más usadas en el tratamiento de aguas. Es rápido aunque caro y puede tratar contaminantes orgánicos en muy bajas concentraciones a nivel de ppb. También es conocido con el nombre de 'Peroxona'.

La descomposición del ozono es acelerada por la adición de peróxido de hidrógeno, incrementando la concentración de radicales hidroxilo en el medio. La oxidación mediante el tratamiento O₃/H₂O₂ se lleva a cabo a través de dos reacciones (Hoigné y Bader, 1976):

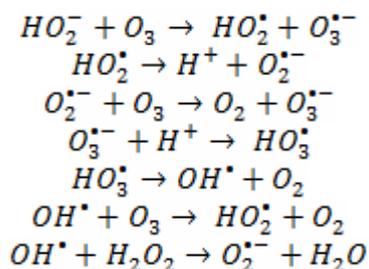
- Oxidación directa de los compuestos por ozono molecular acuoso.
- Oxidación de los compuestos a través de radicales hidroxilo producidos en la descomposición del ozono.

Las dos reacciones de oxidación compiten por los compuestos a oxidar presentes en el agua. Sin embargo, la velocidad de oxidación a través de los radicales hidroxilo es muy rápida a pesar de que su concentración, bajo condiciones normales de ozonización, es relativamente pequeña.

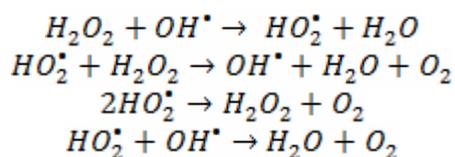
La descomposición de ozono en radicales es iniciada por el ión hidroperóxido que procede de la disociación del H₂O₂ en el agua.



El ión hidroperóxido reacciona con el ozono provocando la descomposición del mismo y dando lugar a una serie de reacciones en cadena con la participación del radical hidroxilo (Andreozzi et al, 1999).



La dosis de peróxido de hidrógeno que proporciona mayor eliminación de contaminantes en el tratamiento combinado O₃/H₂O₂ es la que proporciona una relación molar de H₂O₂ /O₃=0,5 (Bellamy et al.; 1991). Un exceso de peróxido de hidrógeno en la disolución puede tener un efecto negativo en la eficacia del tratamiento ya que pueden tener lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitor para la degradación de acuerdo con las siguientes reacciones:



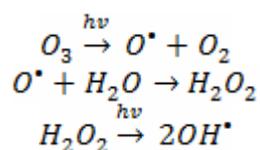
Si disminuye la concentración de los radicales OH[•] la probabilidad de oxidación es menor (Glaze et al., 1995; Alnaizy and Akgerman, 2000).

En cuanto a la degradación de plaguicidas, estudios anteriores determinaron que el diuron, prometon y molinato presentan elevados rendimientos de eliminación al combinar el ozono con peróxido de hidrógeno (Amir Tahmasseb et al., 2001; Chen et al., 2008). Allemane y

colaboradores realizaron un estudio que mostraba una efectiva eliminación de isoproturon a través de este sistema (Allemane et al., 1993). Otros ejemplos de degradación de distintos plaguicidas a través de O_3 y O_3/H_2O_2 son los trabajos de Ormad et al, 1997; Roche et al, 1995 y Prados et al, 1995. Algunos autores han encontrado que la adición de peróxido de hidrógeno al sistema de ozonización mejora el proceso (Chen et al., 2008; Wu et al., 2008), mientras en que otros, el efecto es totalmente opuesto (Beltrán et al., 1994; Oguz y Keskinler, 2008).

3.4 Procesos combinados O_3/UV y $O_3/UV/H_2O_2$

La combinación O_3/UV consiste en la descomposición de O_3 en H_2O_2 por medio de luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$), que a su vez se fotoliza generando OH^\bullet , reaccionando con el exceso de O_3 (Walid y Al-Qodah, 2006).



Si se irradia con una longitud de onda inferior a 310 nm, se observa la fotólisis de la molécula de O_3 que produce una cantidad adicional de OH^\bullet . En realidad se trata de una combinación de UV/O_3 y O_3/H_2O_2 .

Por último, la combinación de $O_3/UV/H_2O_2$ se fundamenta en la aceleración de la reacción de descomposición tanto del ozono como de H_2O_2 por el efecto de la aplicación de luz UV. Existen estudios que aseguran la degradación de compuestos peligrosos como plaguicidas mediante esta combinación (Walid y Al-Qodah, 2006).

4. Procedimiento experimental

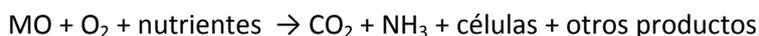
Debido a la limitación de trabajar con agua de salida de una depuradora real se utilizó un agua sintética de características similares. Para ello, se instaló en el laboratorio una planta piloto basada en lodos activos que imita el comportamiento de una EDAR real, cuya finalidad es generar el agua sintética de trabajo que corresponde a su efluente secundario. A continuación se describe la preparación del afluente de salida necesaria para la aplicación de los diferentes tratamientos así como los métodos de caracterización. También se describe el procedimiento experimental utilizado para el tratamiento de las muestras.

4.1. Preparación de la muestra sintética

4.1.1 Descripción de la planta piloto

La planta piloto, mostrada en la figura 4.1., consta de un reactor biológico y un decantador. En el reactor se mantiene en suspensión un cultivo microbiano capaz de asimilar la materia orgánica presente en el agua residual a depurar. Este lodo de siembra es recogido de una EDAR real y trasladado al laboratorio para la realización de la puesta en marcha. El reactor biológico requiere un sistema de aireación y agitación que suministre el oxígeno requerido por las bacterias encargadas de la depuración, evitando así la sedimentación de los flóculos en el reactor y permitiendo la homogeneización de los fangos activados.

Las bacterias que residen en el líquido mezcla utilizan la materia orgánica presente en el agua residual como fuente de carbono para la síntesis celular. Las reacciones de oxidación y de síntesis celular aeróbicas se pueden expresar de forma genérica:



MO: materia orgánica

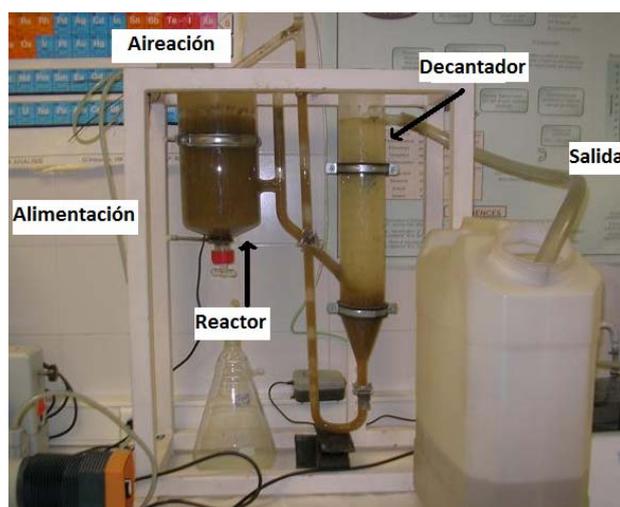


Figura 4.1. Planta piloto fangos activados.

A continuación, el líquido de mezcla se envía a un decantador donde se separa el fango biológico del agua. Parte de la biomasa formada en el decantador se extrae del sistema y se

recircula al reactor para mantener una concentración de microorganismos adecuada en el líquido de mezcla, aproximadamente 3000-3500 mg/L. El agua clarificada rebosa en el decantador y es recogida en una garrafa. Ésta es congelada antes de que pueda sufrir algún tipo de degradación y posteriormente se procede al análisis de la muestra.

4.1.2. Obtención del agua residual sintética

Para la obtención del agua sintética de trabajo es necesario alimentar la planta piloto con un agua cuyas características sean similares a las aguas residuales urbanas recogidas a través de los colectores y trasladadas a la EDAR. Para ello, se prepara una disolución formada por agua destilada y/o agua del grifo junto con los reactivos de la tabla 4.1 obtenidos en *Directiva 82/243/CEE, (C.O.D.E.,1982)*. Las cantidades representadas corresponden a 1L de agua residual simulada que se alimenta a la planta piloto. El caudal de alimentación establecido corresponde a 1 L /h.

Tabla 4.1. Reactivos añadidos al agua de alimentación de la planta piloto para la obtención de 1L de agua.

Reactivo	mg
Glucosa	200
Peptona de carne	160
Extracto de carne	110
Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	30
NaCl	7
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2
K_2HPO_4	28

A partir de esta agua residual sintética se realiza la optimización de la dosis de ozono a aplicar durante el tratamiento de oxidación teniendo en cuenta principalmente la eliminación de materia orgánica (apartado 4.3.4.). Una vez obtenida la dosis, se dopa esta agua residual sintética con las sustancias peligrosas objeto para poder estudiar su degradación y/o eliminación tras la aplicación de los distintos tratamientos basados en ozono.

4.1.3. Fortificación de la muestra

Se aplica el tratamiento sobre el agua de salida de la planta piloto dopada con las sustancias peligrosas para comprobar su eficacia.

Para conocer cuáles son las sustancias peligrosas más representativas de estas aguas se ha tenido en cuenta la caracterización del agua de salida de la EDAR real (apartado 2.2.) y otros valores de EDARs municipales de la misma zona geográfica cuyos resultados se muestran en el Anexo II. Junto con las distintas caracterizaciones, además se han tenido en cuenta los datos bibliográficos (apartado 2.2.3) y la legislación vigente con respecto a sustancias peligrosas y/o prioritarias.

Por tanto, las sustancias a considerar durante este trabajo son: plaguicidas, nonilfenoles y compuestos orgánicos volátiles como el cloroformo. La lista completa de sustancias se muestra en la tabla 4.2 y sus características en el Anexo IV.

Tabla 4.2. Sustancias Peligrosas seleccionadas para el estudio.

Volátiles	Prometon
Cloroformo	Terbutrina
Nonilfenoles	Simazina
4-tert-octilfenol	Terbutilazina
Nonilfenol technical	Isoproturon
Plaguicidas	Clorpirifos
Metolacloro	Clorfenvinfos
3,4-Dicloroanilina	

Se añadieron estas sustancias para que el agua sintética tuviera una concentración de 500 ng/L de cada uno de los plaguicidas, 500 ng/L de 4-tert-octilfenol y por último, 50 µg /L de cloroformo. Se decidió añadir el compuesto 4-tert-octilfenol como sustancia representativa de los nonilfenoles detectados. Estas concentraciones han sido consideradas para asegurar su presencia y estudiar su posible eliminación. Para ello se ha tenido en cuenta el límite de cuantificación (tabla 4.3) y las diferentes concentraciones encontradas en bibliografía (apartado 2.2.3.) y las obtenidas como resultado del análisis de las distintas depuradoras (Anexo II). Además, para el caso del cloroformo se tiene en cuenta que se trata de un compuesto muy volátil. Por ello, se fortifica con una concentración más elevada para asegurar su presencia antes del tratamiento.

Tabla 4.3. Límite de cuantificación de sustancias peligrosas

	Cloroformo	Nonilfenoles	Plaguicidas
Límite cuantificación (µg/L)	5	0,02	0,015

4.2. Caracterización de la muestra sintética

4.2.1. Análisis de parámetros globales del efluente de la planta piloto

Los parámetros utilizados en la caracterización de la muestra sintética antes y después de los tratamientos son: pH, conductividad, turbidez, carbono orgánico disuelto (COD), demanda química de oxígeno (DQO), demanda de cloro (DC), oxígeno disuelto, sólidos en suspensión (SS), dureza y alcalinidad. Estos parámetros se miden según la metodología analítica que se describe en el Anexo I.

4.2.2. Análisis de sustancias peligrosas de la muestra fortificada

4.2.2.1. Análisis de cloroformo

Para determinar la concentración de cloroformo durante los tratamientos aplicados se recoge un volumen de muestra de 30 mL en un vial cerrado con septum. Se utiliza el método EPA 524.2 (EPA, 1995) basado en el sistema “head space” acoplado a un cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas (HS/GC/MS). La detección de los compuestos se realiza con un espectrómetro de masas con analizador de cuadrupolo. Este método se muestra de forma más detallada en el Anexo I.

4.2.2.2. Análisis de nonilfenoles(4-tret-octilfenol)

Para la determinación de 4-tret-octilfenol en la muestra se realiza un procedimiento de análisis mediante cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas (CG/MS), previa extracción líquido- líquido según el método 6440B del Standard Methods (APHA, 2005). Hay que tener especial cuidado con las interferencias que pueden falsear el resultado. Para ello, el material utilizado no puede ser lavado con detergente ya que pueden quedar trazas y mostrar resultados incorrectos. En el Anexo I se detalla el procedimiento de forma más detallada.

4.2.2.3. Análisis de plaguicidas

La determinación de los plaguicidas presentes en el agua sintética fortificada inicial y tras los tratamientos se utilizó el método 525.2 de la EPA (EPA, 1995). Este método consiste en una cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas previa extracción sólido-líquido (Anexo I).

4.2.3. Análisis de toxicidad

El método se basa en el principio de inhibición de la bioluminiscencia natural de las bacterias marinas *Vibrio Fischeri*. Los compuestos tóxicos presentes en las muestras inhiben la emisión de la luz emitida por estas bacterias lo cual se mide con un luminómetro según la norma UNE-EN ISO 11348. En el Anexo I se puede ver de forma más detallada el procedimiento de medición de la toxicidad.

4.3. Tratamientos de oxidación

4.3.1. Descripción de la instalación para los tratamientos con ozono

En la figura 4.2. se observa esquematizada la instalación para el tratamiento de las muestras. El oxígeno es aportado desde una botella de O₂ que se conecta directamente al ozonizador(1).

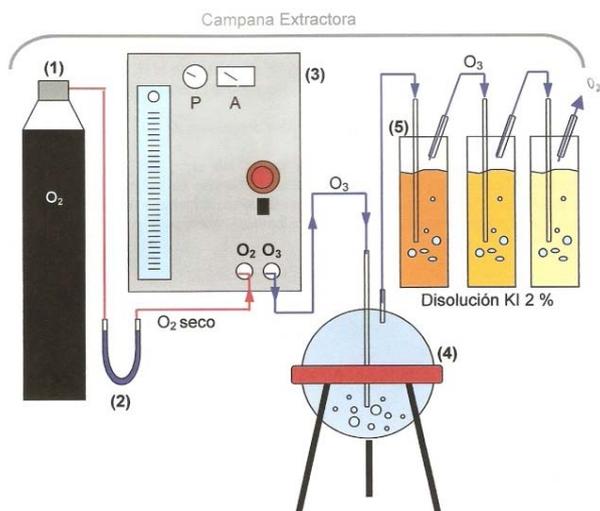


Figura 4.2. Descripción de la instalación de ozonización

Entre la botella de gas y el ozonizador se coloca una columna de sílica gel (2) cuya función es la eliminación de la humedad de la corriente de O_2 que afecta negativamente en la producción de ozono. El ozonizador (Modelo FISCHER, 500) contiene dos electrodos concéntricos entre los que se establece un alto voltaje mientras fluye la corriente de oxígeno puro(3). En la descarga se genera oxígeno atómico que al combinarse con el oxígeno molecular genera una molécula de ozono. El ozonizador se conecta a un reactor cilíndrico cerrado de vidrio (4) que funciona en régimen semicontinuo, continuo respecto al gas y discontinuo respecto al líquido. El ozono gas se transfiere a la muestra por la parte superior del reactor a través de un divisor poroso (O_3 introducido). La transferencia del ozono al agua produce un burbujeo que proporciona agitación a la muestra, favoreciendo el contacto ozono-agua.

No todo el ozono producido llega a consumirse en la reacción ya que parte queda en la fase gaseosa en la zona superior del reactor. Este ozono debe ser destruido (O_3 no consumido) por lo que se colocan tres borboteadores (5) en serie al reactor que contienen una disolución de yoduro potásico al 2%. El ozono reacciona con el yoduro potásico reduciéndose a oxígeno y liberándose a la atmósfera. La cantidad de O_3 no consumida se calcula por el método volumétrico con tiosulfato sódico (Anexo III) y además se mide el ozono residual disuelto en el agua (Anexo I).

Por lo tanto, el O_3 consumido por la muestra se calcula según la ecuación:

$$O_3 \text{ consumido} = O_3 \text{ introducido} - (O_3 \text{ no consumido} + O_3 \text{ residual disuelto})$$

4.3.2. Descripción de la instalación para los tratamientos combinados con luz UV

Para la realización de las diferentes combinaciones con radiación UV se trabaja con una lámpara UV de baja presión de 17 W de potencia de la marca Helios Italquartz cuya intensidad de radiación es de 66 mW/cm^2 . Esta lámpara se introduce cubierta de un protector de cuarzo para evitar que se ensucie la lámpara en un reactor cilíndrico de 500 mL de capacidad que posee tres bocas.

Se introduce el difusor poroso conectado al ozonizador por una de las bocas del reactor y se aplica la dosis de ozono necesaria en el tratamiento. Durante este tiempo se mantiene la lámpara encendida y la dosis aplicada de UV corresponde al valor de la intensidad de radiación por el tiempo de contacto con la muestra. El equipo puede verse en la figura 4.3.



Figura 4.3. Reactor utilizado para los tratamientos combinados con luz UV.

4.3.3. Calibración del ozonizador

Para la realización de los diferentes ensayos de ozonización se necesita un previo equilibrado del equipo, en el cual se determina la cantidad de ozono que se produce por unidad de oxígeno introducida. Para ello se realizan una serie de ensayos para un caudal de entrada de oxígeno 50 l/h y se mide la cantidad de ozono producida (en mg) por unidad de tiempo. El método de calibrado del ozonizador se describe detalladamente en el Anexo III.

En la figura 4.4. se representa gráficamente la curva de calibrado del ozonizador. En el Anexo II se pueden ver los resultados obtenidos durante la calibración.

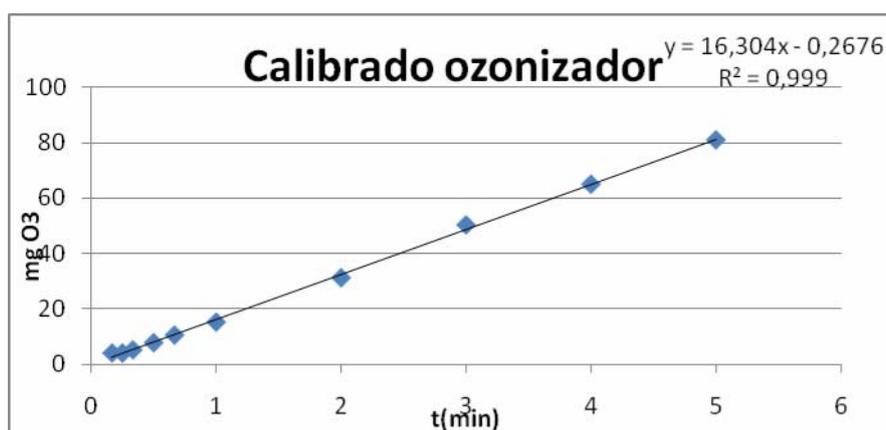


Figura 4.4. Curva de calibrado del ozonizador

Por lo tanto, los mg de ozono producidos se pueden relacionar en función del tiempo de funcionamiento mediante la siguiente expresión:

$$mg O_3 \text{ introducido} = 16,304 * t(\text{min}) - 0,2676$$

4.3.4. Optimización del tratamiento con ozono

Tras la calibración del equipo se procede a la optimización de la dosis de O_3 aplicada con la muestra sintética sin fortificar (apartado 4.1.2.). Se estudia la influencia de diferentes dosis de ozono (3, 6, 10, 15 y 20 mg O_3/L) (EPA, 1999) sobre los parámetros de eliminación de materia orgánica y la cantidad de materia en suspensión. Para ello, se realizaron los distintos tratamientos con la muestra sin filtrar y filtrándola a través de filtros de luz de malla de 0,45 μm , <2 μm y 12-25 μm .

Para estudiar la influencia de los distintos parámetros, se caracterizó el agua antes y después del tratamiento aplicado. Se analizaron parámetros físico-químicos como el pH, conductividad ($\mu S/cm$), turbidez (NTU), Demanda Química de Oxígeno (mg O_2/L), Carbono Orgánico Disuelto (mg C/L), Sólidos en Suspensión (mg/L), Demanda de Cloro (mg Cl_2/L), O_3 residual (mg O_3/L), aniones mg/L, y Oxígeno Disuelto (mg O_2/L) descritos en el apartado 2.2.2.1. según la metodología descrita en el Anexo I. Además se analizó la presencia de bromoformo ya que puede generarse como subproducto de ozonización.

A la hora de establecer la dosis óptima de ozono, se tuvo en cuenta los parámetros físico-químicos mencionados anteriormente, haciendo especial hincapié en la eliminación de materia orgánica, expresada como, DQO y COD. También se tuvieron en cuenta aquellos parámetros legislados en el RD 1620/2007, como por ejemplo, la turbidez y los sólidos en suspensión cuyo límite se establece teniendo en cuenta la calidad exigible a las aguas depuradas según los usos previstos.

Además de los parámetros físico-químicos, se consideró en la obtención de la dosis óptima otro parámetro biológico como *Escherichia Coli*, que también aparece reflejado en el RD 1620/2007. Se estudió la eficiencia del método teniendo en cuenta la eliminación de esta bacteria (desinfección). Para ello, se procedió a la fortificación de la muestra con dichas bacterias ($5,7 \cdot 10^7$ UFC/100 mL) y se realizó el tratamiento de ozonización midiendo la concentración residual de ozono en la muestra frente al tiempo (Tyrrell et al., 1995) y la reducción logarítmica de la concentración de E.Coli al cabo de los 10 minutos de tratamiento según dos formas de análisis: (a) por el método de siembra en superficie, (b) por método de filtración de membrana UNE-EN ISO 9308-1. En ambos casos se utiliza como medio de cultivo selectivo agar MacConkey (Scharlau).

4.3.5. Aplicación de los tratamientos basados en ozono

Una vez obtenidas las condiciones óptimas para el tratamiento con ozono se aplicó la dosis obtenida sobre el agua de salida de la planta piloto dopada con las sustancias peligrosas para comprobar la eficacia de eliminación. Se aplicaron además dos combinaciones O_3/H_2O_2 y $O_3/H_2O_2/UV$. Para el caso de O_3/H_2O_2 se utilizó la relación molar óptima de $H_2O_2/O_3=0,5$ (apartado 3.3) y la instalación descrita en el apartado 4.3.1. La combinación $O_3/H_2O_2/UV$ se aplicó en la instalación descrita 4.3.2. y la misma relación molar $H_2O_2/O_3=0,5$. En este caso, durante el tiempo de aplicación de la dosis de ozono se mantiene la lámpara encendida y la

dosis aplicada de UV corresponde al valor de la intensidad de radiación por el tiempo de contacto con la muestra.

5. Resultados y discusión

En este trabajo se ha estudiado la degradación y/o eliminación de sustancias peligrosas como el cloroformo, 4-tert-octilfenol y plaguicidas sometidas a diferentes tratamientos de ozonización con el fin de regenerar el agua residual que las contiene. Para ello, se simuló la muestra sintética de trabajo que corresponde a un efluente secundario, se optimizó la dosis de ozono y se aplicaron al agua sintética dopada con dichas sustancias los distintos tratamientos con el fin de estudiar la eficacia del proceso de oxidación. A continuación se presentan los resultados de caracterización de la muestra sintética, así como los resultados de optimización y aplicación de los tratamientos.

5.1. Caracterización de la muestra sintética

El agua sintética se caracterizó siempre antes de aplicar los tratamientos. Se midieron parámetros físico-químicos como el pH, temperatura, conductividad, turbidez, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Disuelto(COD), Sólidos en Suspensión (SS), Transmitancia, Oxígeno Disuelto, Demanda de Cloro, Dureza de Calcio, Dureza de Magnesio, N amoniacal y alcalinidad según la metodología del Anexo I. El número de muestras analizadas fueron 48 y los parámetros analizados muestran variabilidad en los resultados. En la tabla 5.1. se presentan los valores máximos, mínimos y el valor medio de cada parámetro.

Tabla 5.1. Características del agua sintética de la planta piloto.

	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Medio
pH	6,78	9,4	8,15
T ^a (°C)	16,3	28,2	21,67
Transmitancia	83,32	96,02	88,80
Conductividad (μS/cm)	180,6	949	560,44
Turbidez (NTU)	2,87	210	81,35
SS (mg/L)	1	35	10,61
Oxígeno Disuelto (mg O ₂ /L)	5,5	9,5	7,41
COD (mg C/L)	10,2	40,7	21,03
DQO (mg O ₂ /L)	19	81	44,09
DC (mg Cl ₂ /L)	16,6	58,26	35,38
Alcalinidad (mgCaCO ₃ /L)	19,3	210	119,43
Dureza Calcio (mg/L)	1,96	34,4	22,63
Dureza Magnesio (mg/L)	0,02	39	16,08
N amoniacal (mg/L)	13,5	34	25,66

La heterogeneidad de las características iniciales de la muestra sintética puede ser debida a la inestabilidad de la planta piloto. Ésta se ve afectada por cambios bruscos de temperatura, tiempo de retención hidráulico, tiempo de retención celular, etc. Las características del agua sintética se asemejan a los parámetros físico-químicos de los diferentes efluentes consultados bibliográficamente. En un principio, la obtención del agua sintética se realizó con agua del grifo. Tras observar que la alcalinidad del agua sintética era en ocasiones muy elevada (valores de hasta 210 mg CaCO₃/L), el agua sintética se elaboró a partir

de agua destilada. La presencia de iones carbonato y bicarbonato es perjudicial para los tratamientos de oxidación ya que son secuestradores de radicales “scavengers”(apartado 3.2).

5.2. Optimización del tratamiento con ozono

Durante la experimentación para obtener la dosis óptima de ozono se han analizado diferentes parámetros físico-químicos (apartado 4.3.4.) antes y después de los tratamientos. Estos resultados se presentan en el Anexo V. Cabe destacar que en ninguna de las muestras tratadas con ozono se detectó la presencia de bromoformo y otros THMs bromados.

En la optimización se han tenido en cuenta fundamentalmente aquellos parámetros legislados en el RD 1620/2007, como por ejemplo, la turbidez y los sólidos en suspensión cuyo límite se establece en función de la calidad exigible a las aguas depuradas según los usos previstos y la eliminación de materia orgánica reflejada en los parámetros de DQO y COD. Además de los parámetros físico-químicos, se consideraron parámetros biológicos como la *Escherichia Coli*. En la tabla 5.2. se pueden observar los límites de los parámetros considerados en la optimización según los usos. Se estudió la evolución de dichos parámetros tras la aplicación de diferentes dosis de ozono sobre la muestra sin filtrar y filtrada por filtros de diferente luz de malla. También se realizó el ensayo de la muestra sin filtrar a un pH básico de 9 para favorecer la descomposición del ozono en radicales OH⁻.

Tabla 5.2. Valores límites de los parámetros según los usos previstos en el RD 1620/2007

USOS DEL AGUA	SS (mg/l)	TURBIDEZ (NTU)	E-coli (UFC/100ml)
1: URBANOS			
1.1: Residencial	10	2	0
1.2: Servicios	20	10	200
2: AGRÍCOLA			
2.1: Riego cultivos (contacto directo con partes comestibles)	20	10	100
2.2: Riego prod.consumo humano. Pastos. Agricultura.	35	-	1000
2.3: Cultivos leñosos. Cultivo flores. Riego cultivo industrial no alimentario.	35	-	10000
3: INDUSTRIALES			
3.1: Aguas de proceso y limpieza (no alimentario)	35	15	10000
Aguas de proceso y limpieza industria alimentaria.	35	-	1000
3.2: Torres de refrigeración y condensadores.	5	1	0
4: RECREATIVOS			
4.1: Riego campos de golf	20	10	200
4.2: Estanques. Masas de agua.	35	-	10000
5: AMBIENTALES			
5.1: Recarga de acuíferos por percolación localizada	35	-	1000
5.2: Recarga de acuíferos por inyección directa.	10	2	0
5.3: Riego bosques, zonas verdes. Silvicultura.	35	-	-
5.4: Otros usos: mantenimiento humedales,		Depende caso	

5.2.1. Evolución de los sólidos en suspensión

En la figura 5.3. se representan los valores de sólidos en suspensión tras la aplicación de diferentes dosis de ozono. Se puede observar que para los casos de las muestras filtradas por 0,45 μm y < 2 μm cumplen con las calidades más restrictivas de 5 mg/L. El resto de las dosis con otros filtros no la cumplen, excepto para los casos de 15 y 20 mg de O_3/L a través de 12-25 μm . En cuanto a las calidades menos estrictas (35 mg/L), todos los casos la cumplen.

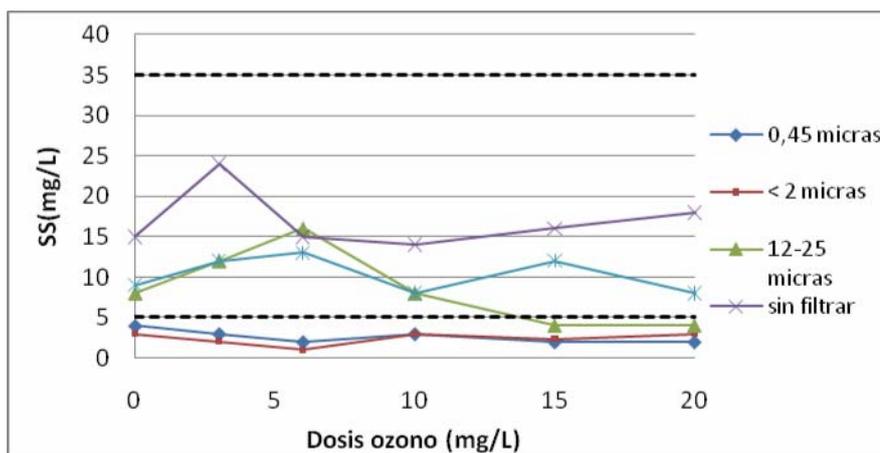


Figura 5.1. Evolución de sólidos en suspensión tras la aplicación de diferentes dosis de ozono y filtros.

5.2.2. Evolución de la turbidez

En la figura 5.2. se representa la evolución de la turbidez tras la aplicación de las distintas dosis de ozono y se puede observar que solamente cumple con lo establecido por el RD 1620/2007 los casos donde la muestra sintética es filtrada a través de 0,45 μm y < 2 μm para todas las dosis de ozono. Esto es debido al uso del filtro y no a la acción del ozono sobre la muestra.

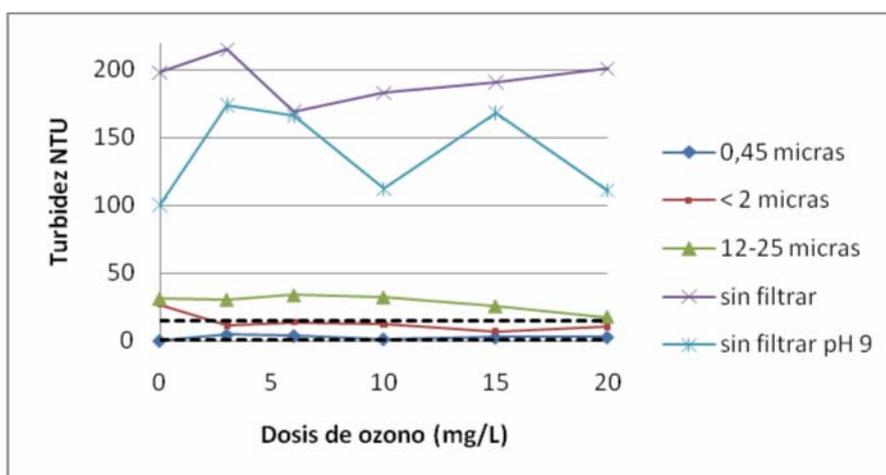


Figura 5.2. Evolución de turbidez tras la aplicación de diferentes dosis de O_3 y filtros.

5.2.3. Evolución de la materia orgánica

Como se ha expuesto en el apartado 4.3.4., a la hora de obtener la dosis óptima de ozono se tiene en cuenta principalmente la eliminación de materia orgánica, por ello, se estudia la evolución de parámetros como el carbono orgánico disuelto (COD) y la demanda química de oxígeno (DQO). En las figuras 5.3 y 5.4 se pueden ver la evolución de DQO y COD, respectivamente, tras la aplicación de diferentes dosis de ozono.

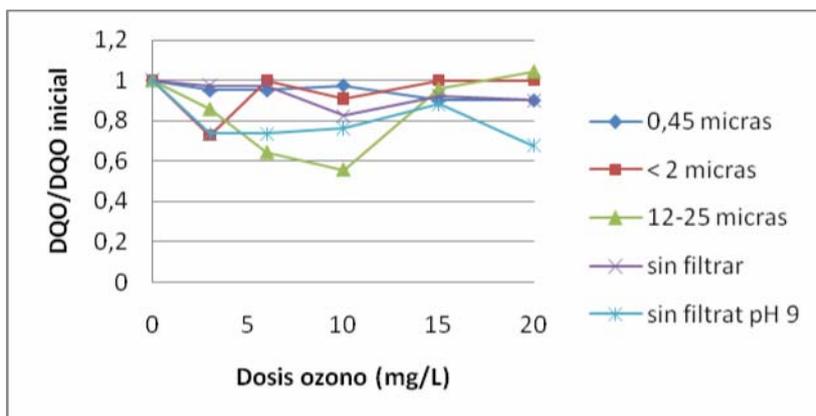


Figura 5.3. Eliminación de DQO tras la aplicación de diferentes dosis de O₃ y filtros.

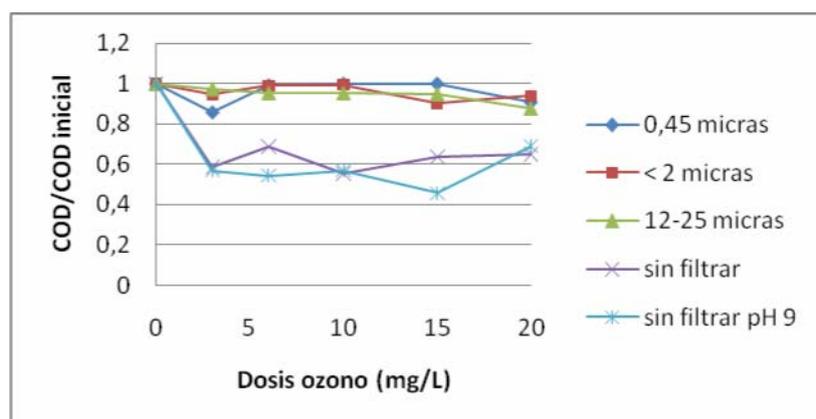


Figura 5.4. Eliminación de DQO tras la aplicación de diferentes dosis de O₃ y filtros.

Como se muestra en la figura 5.3. la mayor reducción de DQO se produce en el caso de la aplicación de 10 mg/L en las muestra filtrada a través de 12-25 µm. Sin embargo, en la figura 5.4. se observa que la mayor reducción de COD se produce en la muestras sin filtrar ,siendo esta eliminación mayor cuando el pH es 9, para el caso de una dosis de 15 mg/L.

Ya que la eliminación de materia orgánica no proporcionaba una dosis óptima de manera clara, se decidió realizar experimentos de desinfección con *E.Coli* . Estos experimento se muestran a continuación.

5.2.4. Evolución de *E.Coli*

En un principio, se aplicó una dosis de 10 mg/L para la muestra sin filtrar ya se obtiene una mayor reducción de DQO (48,29%) y una disminución considerable de COD (54,34%). Se aplicó el tratamiento a la muestra fortificada con *E.Coli* observándose que no se producía desinfección, debido probablemente a que el ozono no estaba el tiempo suficiente en contacto con la muestra para producir la inactivación de las bacterias (23 segundos).

Como se puede obtener de algunos autores (Tyrrell et al.,1995), la desinfección mediante ozonización se puede estudiar observando el comportamiento del ozono residual frente al tiempo del tratamiento. En caso de aplicar el tratamiento continuo de ozono durante 10 minutos, debido a la inestabilidad del mismo, es necesario llegar a una concentración residual de ozono 0,1-1,1 mg/L para asegurar la desinfección. En nuestro caso, se fortificó un litro de muestra con una concentración inicial de *E.Coli* de $5,7 \cdot 10^7$ UFC/100 mL y tras la aplicación de 10 minutos de tratamiento se realiza de nuevo un recuento de colonias. Los resultados obtenidos en cuanto a la concentración de *E. Coli* y la evolución del ozono residual se presentan en la figura 5.5.

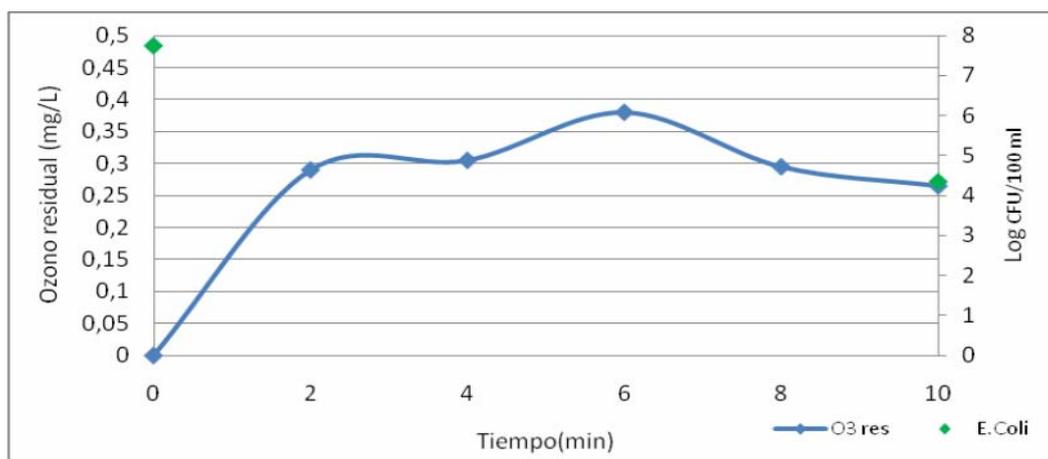


Figura 5.5. Evolución del ozono residual disuelto y reducción logarítmica de la concentración de *E.Coli* durante la desinfección.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la concentración de ozono residual se encuentra dentro del rango obtenido bibliográficamente, produciéndose así una reducción logarítmica de 3 unidades en cuanto a la concentración de *E.Coli*.

De esta manera, se calculó la cantidad de ozono consumido durante el tratamiento de desinfección, conociendo el ozono introducido y el ozono no consumido. El ozono introducido se obtiene de la recta de calibrado del equipo (162,77 mg) del apartado 4.3.3. El ozono no consumido se cuantificó mediante valoración con tiosulfato sódico de los borbotadores de KI, dando como resultado 150,36 mg. Por último, el ozono residual disuelto en el agua final fue de 0,265 mg/L.

$$O_3 \text{ consumido} = O_3 \text{ introducido} - (O_3 \text{ no consumido} + O_3 \text{ residual disuelto})$$

$$= 162,77 - (150,36 + 0,265) = 12,15 \text{ mg } O_3$$

Por lo tanto, la dosis de ozono optimizada para el tratamiento del efluente de salida de la EDAR es 12 mg/L y un tiempo de contacto de 10 min.

5.3. Aplicación del tratamiento a la muestra fortificada

Una vez obtenida la dosis óptima de ozono, se aplicaron los diferentes tratamientos sobre la muestra dopada con las sustancias peligrosas consideradas. En el Anexo VI, se muestran los valores obtenidos de pH, conductividad, turbidez, sólidos en suspensión, alcalinidad, DQO, COD, ozono residual, peróxido de hidrógeno residual y toxicidad para cada uno de los tratamientos considerados. Los valores de los parámetros físico-químicos corresponden al agua sintética inicial fortificada y tras el tratamiento de oxidación. También se puede observar que la toxicidad de las muestras no varía después de cada tratamiento realizado tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores de toxicidad inicial y tras los tratamientos aplicados.

	Inicial	O ₃	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
% inhibición	6,8	5,9	6,9	7

A continuación se presenta la evolución de las sustancias peligrosas tras la aplicación de los tratamientos.

5.3.1. Degradación de Cloroformo

En la figura 5.7 se muestran los porcentajes de degradación del cloroformo a través de los tratamientos aplicados. A la vista de los resultados, los diferentes tratamientos de ozonización degradan de forma parcial el cloroformo. La eficacia aumenta al adicionar peróxido de hidrógeno y al adicionar conjuntamente peróxido de hidrógeno y radiación UV se obtienen un porcentaje máximo de degradación de un 33,48%.

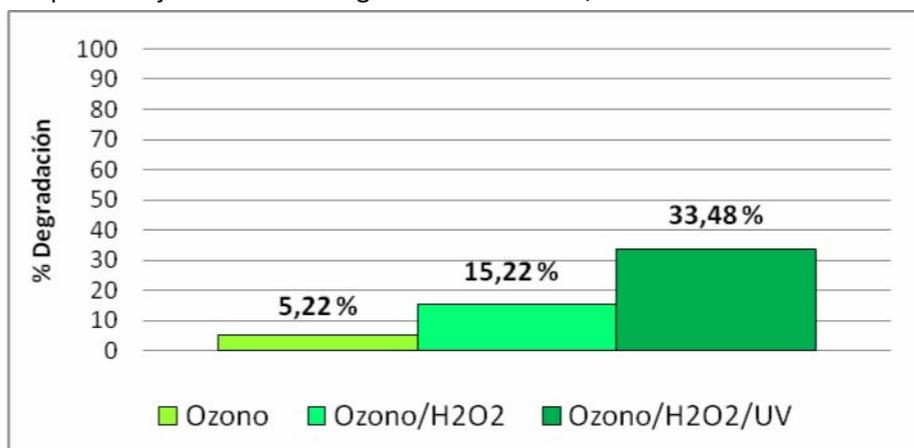


Figura 5.7. Porcentaje de degradación del cloroformo tras la aplicación de POAs basados en ozono

5.3.2. Degradación de plaguicidas

En la figura 5.8 se muestran los porcentajes de degradación de los plaguicidas considerados después de la aplicación de los POAs estudiados : O₃, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV. Según los resultados obtenidos en la figura, los tratamientos de ozonización logran una eliminación parcial de los plaguicidas detectados habitualmente en los efluentes de salida de las EDARs municipales consideradas. El ozono, como agente oxidante único, no es capaz de degradar algunos de los compuestos como la terbutilazina y metolacloro . En cambio, para los plaguicidas como la 3,4-dicloroanilina y el prometón, los porcentajes de degradación alcanzados con ozono son considerables en comparación con el resto de plaguicidas, alcanzando estos valores de 40-50 %.

Como se observa en la figura, los tratamientos de ozonización resultan más efectivos al adicionar peróxido de hidrógeno excepto en el caso de clorpirifos. Para todos los plaguicidas estudiados, la eficacia del tratamiento mejora considerablemente al exponer la muestra con radiación ultravioleta hasta obtener porcentajes de degradación de 60-70%.

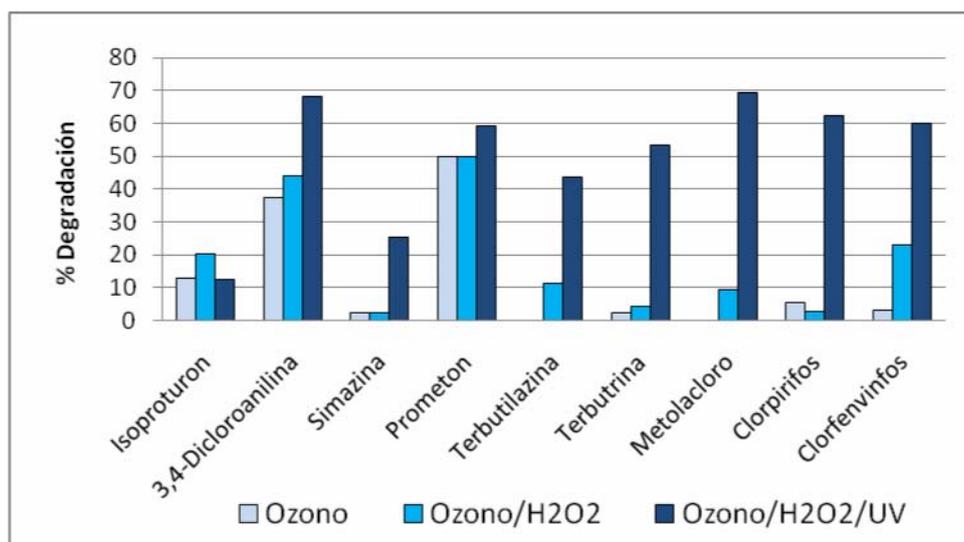


Figura 5.8. Porcentaje de degradación de plaguicidas.

5.3.3. Degradación 4-tert-octilfenol

A la vista de la figura 5.9 los tratamientos de ozonización para la eliminación de 4-tert-octilfenol resultan igual de eficaces, ya que la adición de peróxido y la combinación peróxido/UV no mejoran el tratamiento. Se obtienen porcentajes de degradación entre 45-47% .

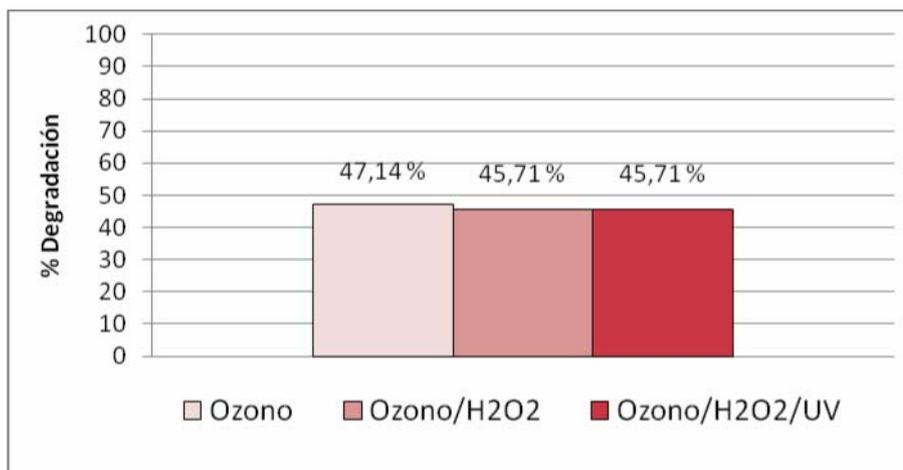


Figura 5.9. Porcentaje de degradación del 4-tert-octilfenol para cada tratamiento aplicado.

5.3.4. Estimación de costes

En este apartado se estiman los costes de cada proceso de ozonización por cada L de agua a tratar. Se considera la adición de reactivos así como el consumo eléctrico necesario en cada caso. Los cálculos detallados se presentan en el Anexo VII.

Tabla 5.7. Resumen de los costes de cada tratamiento

Costes €/L	Ozono	Ozono/H ₂ O ₂	Ozono/H ₂ O ₂ /UV
Generación de ozono	$2,54 \cdot 10^{-5}$ - $3,69 \cdot 10^{-5}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$ - $3,69 \cdot 10^{-5}$	$2,54 \cdot 10^{-5}$ - $3,69 \cdot 10^{-5}$
Adición de H ₂ O ₂	-	$2,97 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-6}$
Radiación UV	-	-	$2,58 \cdot 10^{-5}$
Total	$2,54 \cdot 10^{-5}$-$3,69 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^{-5}$-$3,97 \cdot 10^{-5}$	$5,82 \cdot 10^{-5}$-$6,95 \cdot 10^{-5}$

6.- Conclusiones

6.1.-Conclusiones relativas al estudio bibliográfico de efluentes de salida de EDARs

- En general, las características y propiedades de estas aguas son muy diferentes y dependen fundamentalmente de diferentes factores: aportes industriales al vertido urbano, tipo de tratamiento en la EDAR y los hábitos de la población.
- Se detectan productos orgánicos como fármacos, detergentes, pesticidas, hormonas y PCBs.

6.2.-Conclusiones relativas a la caracterización del agua de salida de una EDAR municipal.

- Los parámetros físico-químicos obtenidos en el análisis del efluente de salida de la EDAR objeto de estudio están en consonancia con los estudios consultados bibliográficamente excepto para los casos de Ca^{2+} y Mg^{2+} , y valores de sulfatos y fosfatos que superan los valores obtenidos.
- Los valores obtenidos con respecto a la contaminación microbiológica en la caracterización se encuentran dentro de los valores típicos encontrados en bibliografía excepto valores de E.Coli y *Staphylococcus aureus*, que son algo superiores a los encontrados por otros autores. Por otro lado, no se detectaron colonias de *Salmonella* y *Legionella*.
- Con respecto a la concentración de metales, se encuentra dentro del rango encontrado en la recopilación bibliográfica, excepto en los casos de As y Ni que supera ligeramente y el Fe está por debajo del rango obtenido de los autores.
- Los contaminantes orgánicos detectados son hidrocarburos, cloroformo, clorpirifos y nonilfenol technical .

6.3.- Conclusiones relativas a la Optimización de la dosis de ozono sobre la muestra sintética.

- Los valores de sólidos en suspensión y turbidez prácticamente no varían al aplicar las diferentes dosis de ozono.
- La mayor reducción de DQO se produce en el caso de la aplicación de 10 mg/L en la muestra filtrada a través de 12-25 μm . La mayor reducción de COD se produce en la muestras sin filtrar ,siendo esta eliminación mayor cuando el pH es 9, para el caso de una dosis de 15 mg/L.
- El tratamiento de desinfección necesita un tiempo de contacto mínimo para que se produzca la inactivación de las bacterias E.Coli de 10 minutos. La dosis de ozono optimizada para el tratamiento de la muestra sintética es 12 mg/L.

6.4.- Conclusiones relativas al estudio de la degradación de las sustancias peligrosas.

- En cuanto a la degradación de cloroformo, la eficacia aumenta al adicionar peróxido de hidrógeno. Al adicionar conjuntamente peróxido de hidrógeno y radiación UV se obtiene mejora en la eficacia con respecto al caso de O_3 / H_2O_2 . El porcentaje máximo de degradación es un 33,48%.
- Los tratamientos de ozonización logran una eliminación parcial de los plaguicidas. El ozono, como agente oxidante único, no es capaz de degradar algunos de los compuestos como la terbutilazina y metolacloro. En general, los tratamientos de ozonización resultan más efectivos al adicionar peróxido de hidrógeno, excepto en el caso de clorpirifos. Para todos los plaguicidas estudiados, la eficacia del tratamiento mejora considerablemente al exponer la muestra con radiación ultravioleta hasta obtener porcentajes de degradación de 60-70%.
- Los tratamientos de ozonización para la eliminación de 4-tert-octilfenol resultan igual de eficaces ya que la adición de peróxido y la combinación peróxido/UV no mejoran el tratamiento. Se obtienen porcentajes de degradación entre 45-47%
- La toxicidad de las muestras no varía después de cada tratamiento realizado.

7.BIBLIOGRAFÍA

- Alnaizy, R.; Akgerman, A. "Advanced oxidation of phenolic compounds". *Advances in Environmental Research* 4,233-244 (2000).
- Amir Tahmasseb, L.A.; Nélieu, S.; Kerhoas, L.; Einhorn, J. "Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways". *The Science of the total Environment* 291(1-3), 33-44 (2001).
- Allemane, H.; Bourbigot, M.; Potter, T.; Legube, B. "Oxidation of selected pesticides by the ozone/hydrogen peroxide system". *Ozone in water and wastewater Treatment vol.1. Proceedings Eleventh Ozone World Congress, San Francisco* (1993).
- Andrezzi, R.; Caprio, V.; Insole, A.; Martola R. "Advanced oxidation processes for water purification and recovery". *Catalysis Today* 53, 51-59 (1999).
- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the examination of water and wastewater 21th Edition*, Washington D.C. (2005).
- Avinash, M.K.; Pravin, D.N.; Oza, G.H.; Shankar, H.S. "Treatment of municipal wastewater using laterite-based constructed soil filter". *Ecological Engineering*, Volume 35. 1051-1061. (2009).
- Bellamy, W.D.; Hickman, G.T.; Mueller, P.A.; Ziemba N. "Treatment of VOC-contaminated groundwater by hydrogen peroxide and ozone oxidation". *Research Journal Water Pollution Control Federation* 63(2), 120 (1991).
- Beltrán, F.J.; García Araya, F.J.; Acebo, B. "Oxidation of mecoprop in water with ozone combined with hydrogen peroxide". *Water Research* 28, 2165-2174 (1994).
- B.O.E., 2000. *Real Decreto 995/2000*, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes y se modifica el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, establece NCAs para las denominadas sustancias Peligrosas Preferentes de lista II. B.O.E nº 147 de 20.06.2000.
- B.O.E., 2007. *Real Decreto 1620/2007 de 7 de diciembre*, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas. BOE nº 294 de 08.12.2007.
- Chen, W.R.; Wu, C.; Elovitz, M.S; Linden, K.G.; Suffet, I.H. "Reactions of thicarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA contaminant candidate list with ozone and with hydroxyl radicals". *Water Research* 42, 137-144 (2008).
- D.O.C.E., *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., *Directiva 91/271/CEE* del consejo, de 21 de Mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. D.O.C.E, nº L 135 de 30.05.1991
- D.O.C.E., *Directiva Marco del Agua 2000/60/CE, Decisión 2455/2001* por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. D.O.C.E nº L 331 de 15.12.2001.
- D.O.C.E., *Directiva 2006/11/CE* del parlamento europeo y del consejo relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad. D.O.C.E nº L 64 de 04.03.2006.
- *D.O.C.E., Directiva 2008/105/CE* del parlamento europeo y del consejo de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las *Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE* del Consejo, y por la que se modifica la *Directiva 2000/60/CE*. D.O.C.E nº L 348 de 24.12.2008.
- EPA. "*Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual*". Environmental Protection Agency. United States (1999).
- Folch, M.; Alcalde, L.; Enguídanos, S.; Salgot, M.; Tapias, J.; Martínez, F." *Reutilización de efluentes secundarios: sistemas de regeneración. Secondary effluent reuse: Reclamation systems*". XXXI Congreso InterAmericano Aidis, Santiago de Chile (2008).
- Glaze, W.H.; Kwang, J.W.; Chapin, D.H. "*Chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*". *Ozone science and Technology* 9, 335- 352. (1987).
- Glaze,W.H.; Kang, J.; Lay, Y. "*Advanced oxidation process. A kinetic model for the oxidation of 1,2-di-bromo-3chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation*". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 2314-2323 (1995).
- Hassanli, A.M.; Ebrahimizadeh, M.A.; Beecham, S. "*The effects of irrigation methods with effluent and irrigation scheduling on water use efficiency and corn yields in an arid region*". *Agricultural Water Management*, Volume 96, Issue 1, 93-99 (2009).
- Hoigné y Bader. "*The role of hydroxyl radical reactions in ozonation proceses in aqueous solutions*". *Water research* 10(5), 337-386 (1976).
- Imai, A.; Fukushima, T.; Matsuhige, K.; Kim, Y.H.; Choi, K. "*Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants*". *Water Research*, Volume 36. 856-870 (2002).
- Kalavrouziotis, I.K.; Koukoulakis, P.H.; Sakellariou-Makrantonaki, M.; Papanikolaou, C. "*Effects of treated municipal wastewater on the essential nutrient interactions in the plant of Brassica oleracea var. Italica*". *Desalination*, Volume 242, 297-312 (2009).

- Kolhoff, J.M.; Belcher, R. *"Volumetric analysis"*. Interscience Publishers, New York, USA (1957).
- Kuo, C.H.; Zhong, L.; Zappi, M.E.; Hong, A.P. *"Kinetics and mechanism of the reaction between ozone and hydrogen peroxide in aqueous solutions"*. Can. Journal Chemistry Engineering 77,473-482 (1999).
- Lai, M.S.; Jensen, J.N.; Weber, A.S. *"Oxidation of simazine: Ozone, UV and oxidation"*. Water Environmental Research 67, 340-346 (1995).
- Liter, M.I. *"Tecnologías avanzadas de oxidación: Tecnologías solares"*. San Martín: Escuela de postgrado UNSAM, 73-89 (2004).
- Llorente, C.; Leyda, L.; Costa, S.; Sala, L. *"Tratamiento avanzado con membranas del efluente secundario de la EDAR de Castell-Platja d'Aro (Costa brava, Girona)"*. Jornadas Técnicas de Gestión de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (2005).
- Maldonado, M.I.; Malato, S.; Pérez- Estrada, L.A.; Gernajk, W.; Oller, I.; Doménech, X.; Peral, J. *"Partial degradation of five pesticides an industrial pollutant by ozonation in a pilot plant scale reactor"*. Journal of Hazardous Materials 18, 363-369 (2006)
- Mendonça, E.; Cunha, M.A.; Picado, A.; Leitão, S.; Paixão, S.M.; Silva, L.; Brito, F. *"Avaliação Directa da Toxicidade de Águas Residuais: Um Caso de Estudo"*. Recursos Hídricos 28 (1): 84-92 (2007)
- Molleda, P.; Blanco, I.; Ansola, G.; de Luis, E. *"Removal of wastewater pathogen indicators in a constructed wetland in Leon, Spain"*. Ecological Engineering, Volume 33, 252-257 (2008).
- Muñoz, I.; Gómez, M.J; Molina-Díaz, A.; Huijbregts, M.A.J.; Fernández-Alba, A.R.; García-Calvo, E. *"Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment"*. Chemosphere, Volume 74, Issue 1, 37-44 (2008).
- Nelson, J.; Bishay, F.; Van Roodselaar, A.; Ikonomon, M.; Low, F.C.P. *"The use of in vitro bioassays to quantify endocrine disrupting chemicals in municipal wastewater treatment plant effluents"*. Science of the total Environment, Volume 374, Issue 1, 80-90 (2007).
- Ning, B; Graham, N.J.D; Zhang, Y. *"Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part I: Direct reaction"*. Chemosphere 68, 1163–1172 (2007a).
- Ning, B; Graham, N.J.D; Zhang, Y. *"Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part II: Indirect reaction"* Chemosphere 68, 1173–1179 (2007b).
- Ormad, P.; Puig, A.; Sarasa, J; Roche,P; Martin ,A; Ovelleiro J.L. *"Ozonation of Wastewater Resulting from the production of organochlorine Plaguicides derived from DDT and trichlorobenzene"*. Ozone Science & Engineering 16, 487-503 (1994).

- Ormad, P.; Cortés, S., Puig, A.; Ovelleiro J.L. *“Degradation of organochlorine compounds by O₃ and O₃/H₂O₂”*. Water Research 31(9) 2387-2391 (1997).
- Oguz, E.; Keskinler, B. *“Removal of Colour and COD from synthetic textile Wastewater using O₃,PAC, H₂O₂, and HCO₃⁻”*. Journal of Hazardous Materials 151(2-3),753-760 (2008).
- Parsons, S. *“Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment”*. IWA. ISBN: 1843390175 (2004).
- Prados, M.; Roche, P.; Paillard, H. *“Hydroxyl radical oxidation processes for the removal of triazine from natural waters”*. Ozone science & engineering17(2), 183-194 (1995).
- Roche, P.; Prados, M. *“Removal of pesticides by use of ozone and hydrogen peroxide/ozone”*. Ozone Science & Engineering 17, 657-672 (1995).
- Rosenfeld, E.J.; Linden, K.G., Canonica, S & Von Gunten, V.” *Comparison of the efficiency of OH[•] radical formation during ozonation and advanced processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂”*. Water Research 40, 3695-3704 (2006).
- Santos, J.L.; Aparicio, M.; Callejón, M.; Alonso, E. *“Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from tour wastewater treatment plants in Seville (Spain)”*. Journal of Hazardous Materials, Volume 164, 1509-1516 (2009).
- Tanaka, K.; Abe, K.; Sheng, C.Y.; Hisanaga, T. *“Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment”*. Environment Science & Technology 26(2), 2534-2536 (1992).
- Tyrrell, S.A.; Rippey, S.R.; Watkins, W.D. *“Inactivation of bacterial and viral indicators in secondary sewage effluents, using chlorine and ozone”*. Water Research 29 (11), 2483-2490 (1995).
- Vincent, M.D; Sneddon, J. *“Nonylphenol: An overview and its determination in oysters and wastewaters and preliminary degradation results from laboratory experiments”* Microchemical Journal (2009).
- Walid y Al-Qodah. *“Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions”*. Journal of Hazardous Materials B137, 489–497 (2006).
- Watts, R.J.; Bottenberg, B.C.; Hess, T.F.; Jensen, M.D.; Tell, A.L. *“Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton’s reactions”*. Environmental Science and Technology, 33, 3432-3437 (1999).
- Weinberg, S.; Cook, J. *“Segmented Flow Injection, UV Digestion, and Amperometric Detection for the Determination of Total Cyanide in Wastewater Treatment Plant Effluents”*. Anal. Chem., 74, 6055-6063 (2002).

- Wu, J.G.; Luan, T.G.; Lan, C.Y.; Lo, W.H.; Chan, G.Y.S. *“Efficacy evaluation of low-concentration of ozonated water in the removal of residual diazinon, parathion, methyl-paration and cypermethrin on vegetable”*. Journal of food Engineering 79, 803-809 (2007).
- www.mma.es, página principal del ministerio del Medio Ambiente y Medio rural y Marino. Última consulta, mayo 2010.
- Zheng, A.; Dzombak, D.A.; Luthy, R.G.; Sawyer, B.; Lazouskas, W.; Tata, P.; Delaney, M.F.; Zilintinkevitch, L.; Sebroski, J.R.; Swartling, R.S.; Drop, S.; Flaherty, J. *“Evaluation and testing of analytical methods for cyanide species in municipal and industrial contaminated waters”*. Environmental Science & Technology, Volume 37, nº1, 107-115 (2003).

