

Proyecto Fin de Carrera



**APLICACIÓN DE PROCESOS
CONVENCIONALES EN LA
REGENERACIÓN DE AGUAS
DEPURADAS: ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES PELIGROSOS**

Realizado por:
ANDREA LÓPEZ MARTÍN

Directora: M^a PEÑA ORMAD MELERO

Ingeniería Química

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente



Centro Politécnico Superior. Universidad de Zaragoza



Junio 2010

APLICACIÓN DE PROCESOS CONVENCIONALES EN LA REGENERACIÓN DE AGUAS DEPURADAS: ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES PELIGROSOS

RESUMEN

El aumento de la demanda de agua unida a la disminución de recursos hídricos disponibles para el abastecimiento de la población son factores que conllevan a plantearse la regeneración del agua y su posterior reutilización como una alternativa para ampliar los recursos. Las aguas de salida estaciones depuradoras poseen una elevada turbidez y alta concentración de sólidos en suspensión, gérmenes patógenos y contaminantes orgánicos e inorgánicos, considerados algunos de ellos Sustancias Peligrosas por la legislación vigente. Este agua depurada es sometida a un tratamiento de regeneración donde se alcanzan unos límites marcados para algunos de los parámetros anteriores en función del uso al que vaya a ser destinada el agua regenerada.

En este proyecto se estudia la efectividad de los tratamientos convencionales de regeneración en la eliminación gérmenes patógenos (e-coli), materia orgánica y Sustancias Peligrosas. Estos tratamientos son la precipitación química, la filtración, la cloración, y la adsorción con carbón activo.

En general se puede decir que en relación al tratamiento de cloración aplicado al agua de salida de la planta de lodos activados utilizados, una dosis de 8mg Cl₂/l y un tiempo de contacto de 60 minutos permite una desinfección total y mantiene una dosis residual de cloro que evita el recrecimiento bacteriano. Al ajustar la cinética de inactivación con dos modelos frecuentemente empleados las regresiones obtenidas no son muy elevadas. Por otro lado, la generación de subproductos de cloración se ve afectada por la dosis inicial, la cantidad de materia en suspensión y el tiempo de contacto del cloro. Sin embargo, no se encuentra relación entre la oxidación de la materia orgánica y la dosis de cloro aplicada.

La filtración del agua depurada de la planta piloto, así como la precipitación química mejoran el proceso de regeneración al eliminar sólidos en suspensión y disminuir la turbidez lo que conlleva la reducción de THMs formados. La aplicación de carbón activo elimina un 25% el cloroformo presente en la muestra. El tratamiento completo de regeneración, consistente en precipitación química, filtración, cloración y adsorción, consigue reducir la materia orgánica y la turbidez así como una desinfección total al final del tratamiento, partiendo de una concentración aproximada de E-coli de 10⁸ UFC/100ml.

En cuanto a la eliminación de Sustancias Peligrosas, las etapas de precipitación química y filtración no consiguen unos porcentajes elevados de eliminación de casi ninguna de las sustancias peligrosas ensayadas. Combinando la etapa de cloración con las anteriores se consigue eliminar parcialmente algunos de los plaguicidas pero en ningún caso superan el 80% de eliminación salvo para la 3,4-dicloroanilina. La etapa de adsorción con carbón activo es necesaria para la eliminación completa de muchas de las sustancias estudiadas siendo la etapa más efectiva del tratamiento a estos efectos. El coste que supone el tratamiento de regeneración convencional, que no incluye una etapa de adsorción, es de 0,03€/m³. El carbón activo supone un coste adicional de casi el 50% por m³ tratado.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dar las gracias a Peña,
por la oportunidad de hacer este proyecto y
por abrirme puertas.

Gracias Nati, por tu indispensable ayuda y tus consejos.

Isabel, Tamara... parecía imposible... gracias
por hacer los días intensos más llevaderos.

Gracias a mis *compis* del laboratorio
(Jorge, Saskia, Diego, Yolanda, Ana, Lorena...)
por los cafecitos y el día a día.

Gracias a mis amigos del CPS
por todos los pequeños y grandes momentos.
El camino hasta aquí ha sido más fácil gracias a vosotros.

Rosa, Leti, Marta, Víctor, Fernando...
Porque os habéis convertido en mis pilares aquí.

Y por último pero para nada menos importante,
gracias a mis padres, a mi hermana y a mi familia por
creer que este día llegaría.
Soy lo que soy gracias a vosotros.

Andrea

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1-INTRODUCCIÓN	1
2- REGENERACIÓN DE AGUAS DEPURADAS	5
2.1- Marco legislativo	5
2.1.1-Regeneración de aguas	5
2.1.2-Sustancias Peligrosas	5
2.2- Características de las aguas de salida de depuradora: Antecedentes bibliográficos	6
2.2.1-Parámetros físico-químicos	6
2.2.2-Parámetros microbiológicos	7
2.2.3-Contaminantes inorgánicos	8
2.2.4-Contaminantes orgánicos	9
2.3-Procesos convencionales en tratamiento de regeneración	10
3-CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE AGUA DEPURADA	13
3.1- Metodología analítica	13
3.2- Agua de salida de una EDAR de la zona de Navarra	15
3.2.1- Características del agua de entrada a la planta	15
3.2.2- Descripción de la planta	15
3.2.3- Toma de muestras	16
3.2.4- Resultados de la caracterización	16
3.3- Agua de salida de una planta piloto de lodos activados	20
3.3.1- Descripción de la planta y toma de muestras	20
3.3.2- Resultados de la caracterización	21
4- APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS DE REGENERACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO	23
4.1- Preparación de muestras	23
4.2- Secuencia de experimentos	25
4.3- Ensayos de cloración	26
4.3.1- Condiciones de operación	26
4.3.2- Resultados de desinfección y cinética de desactivación de E.coli	27
4.3.3- Resultados de la degradación de la materia orgánica y formación de subproductos orgánicos	32
4.4- Ensayos de filtración y filtración-cloración	34
4.4.1- Condiciones de operación	34
4.4.2- Resultados	34
4.5-Ensayo de precipitación química-cloración	36
4.5.1- Condiciones de operación	36
4.5.2- Resultados de los parámetros físico-químicos	36
4.5.3- Resultados de degradación de materia orgánica y formación de subproductos orgánicos	37
4.6- Ensayo de adsorción	39
4.6.1- Condiciones de operación	39
4.6.2- Resultados	39

4.7- Tratamiento completo	40
4.7.1- Condiciones de operación	40
4.7.2- Resultados de los parámetros físico-químicos y microbiológicos	40
4.7.3- Resultados de eliminación de Sustancias Peligrosas	41
4.7.4- Costes	45
5- CONCLUSIONES	47
6- BIBLIOGRAFÍA	49

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I- LEGISLACIÓN VIGENTE EN POLÍTICA DE REGENERACIÓN DE AGUAS Y SUSTANCIAS PELIGROSAS	1
I.1- Real Decreto 1620/2007	1
I.2- Directiva 80/68/CEE (Directiva 2006/11/CE)	2
I.3- Directiva 2000/60/CE	3
I.4- Directiva 2006/118/CE	4
I.5- Directiva 2008/105/CE	4
ANEXO II- TRATAMIENTOS CONVENCIONALES PARA LA REGENERACIÓN DE AGUAS DEPURADAS	5
II.1- Precipitación química: Coagulación-floculación-decantación	5
II.2- Filtración	6
II.3- Desinfección con hipoclorito de sodio	6
II.4- Adsorción con carbón activo	14
ANEXO III: METODOLOGÍA ANALÍTICA	17
III.1- Parámetros físico-químicos	17
III.2- Parámetros microbiológicos	21
III.3- Determinación de compuestos y sustancias	25
ANEXO IV: RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL AGUA DEPURADA	35
ANEXO V: SUSTANCIAS PELIGROSAS OBJETO DE ESTUDIO	39
ANEXO VI: RESULTADOS DE RECuento DE <i>ESCHERICHIA COLI</i> EN ENSAYOS DE CLORACIÓN	49

MEMORIA

1-INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural imprescindible a la vez que limitado. Es por ello que el aumento de su demanda induce a plantearse diferentes alternativas con el fin de maximizar los recursos hídricos disponibles. La regeneración y posterior reutilización de las aguas antes de que alcancen el dominio público hidráulico amplía el ciclo que el agua realiza desde su captación y ofrece nuevas alternativas para su aprovechamiento.

Como consecuencia de la necesidad de establecer una regulación completa y detallada que posibilite las soluciones necesarias respecto a la reutilización de aguas, se publica en el BOE de 7 de diciembre el Real Decreto 1620/2007, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. De este modo se define el concepto de reutilización y se introduce la denominación de aguas regeneradas, más acorde con las posibilidades de reutilización que la norma establece y ampliamente admitida en la doctrina técnica y jurídica.

Se entiende por **agua regenerada** el agua residual depurada que ha pasado por un proceso adicional o complementario con el fin de alcanzar la calidad requerida para un uso concreto. Así mismo, se habla de **reutilización** de las aguas al aplicar éstas para un nuevo uso privativo después de haber sido sometidas a los procesos de depuración establecidos para alcanzar la calidad requerida en función de los usos.

Para todos los usos posibles que establece el RD 1620/2007 (figura 1.1), en el anexo I del mismo se establecen los criterios mínimos de calidad exigida, en relación a diversos parámetros microbiológicos, orgánicos y físico-químicos. Un breve resumen de este Real Decreto se adjunta en el Anexo I Por otro lado, dependiendo del uso al que vaya a ser destinada el agua regenerada, además de tener en cuenta los criterios de calidad existentes en el RD 1620/2007, deberán considerarse otros incluidos en materias específicas. El agua puede reutilizarse en el ámbito urbano, agrícola, industrial o con fines recreativos o ambientales.

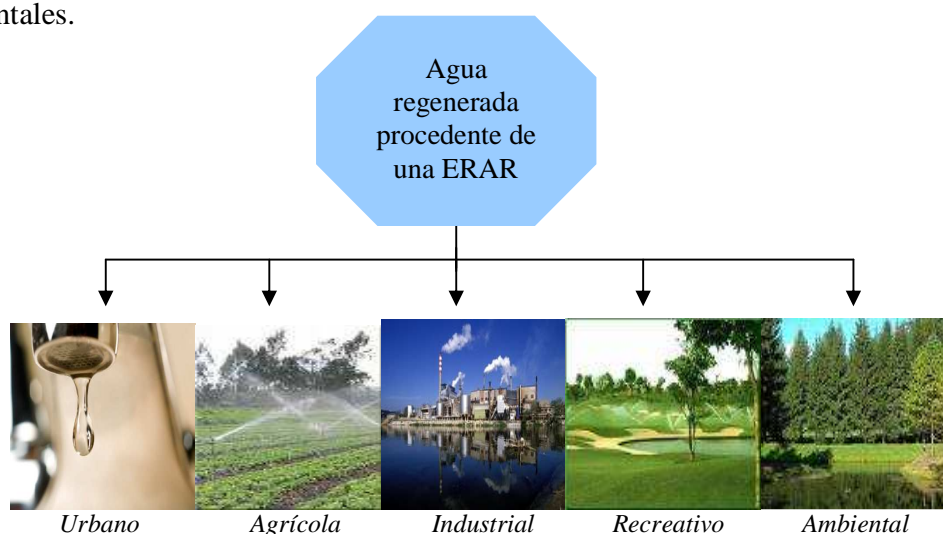


Figura 1.1: Distintos usos del agua regenerada antes de su retorno al dominio público hidráulico

En la figura 1.2 aparecen los distintos usos a los que se destinan actualmente las aguas regeneradas y su importancia relativa en la demarcación hidrográfica del Ebro. Con las actuaciones que pondrá en marcha el Ministerio de Medio Ambiente en 2015 se llegarán a reutilizar 1.200 hectómetros cúbicos (Ministerio de Medio Ambiente, programa A.G.U.A 2008).

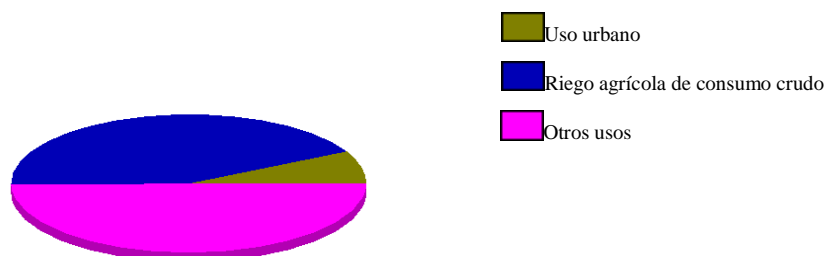


Figura 1.2 Usos a los que se destinan las aguas regeneradas del Ebro.

Debe considerarse por otra parte que hay que garantizar unos caudales mínimos ambientales y concesiones previamente autorizadas aguas abajo del vertido por lo que no todos los efluentes son susceptibles de reutilización.

En general, la composición de las aguas de salida de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) depende fundamentalmente de los aportes industriales al vertido urbano y del tipo de tratamiento al que han sido sometidas en la EDAR correspondiente. A pesar de ello, se puede decir que en general, estas aguas se caracterizan por (Katsoyiannis y Samara, 2006; Kuster et al., 2008):

- La presencia de altas concentraciones de sólidos en suspensión.
- Elevada turbidez.
- La presencia de gran variedad de **gérmenes patógenos**. Es el factor de riesgo más importante asociado a la reutilización del agua. Supone la exposición del hombre a agentes biológicos como son bacterias patógenas, helmintos, protozoos o virus entéricos.
- La presencia de **contaminantes inorgánicos**, como cloruros, nitrógeno y fósforo (en concentración variable según proceda de instalaciones con o sin eliminación de nutrientes) y en algunos casos de metales pesados, no eliminados en el tratamiento de depuración y cuya concentración depende en gran medida de la componente industrial que tenga el vertido urbano.
- La presencia de **materia orgánica**. Dentro de este grupo genérico, se distingue:
 - o *Materia orgánica No Peligrosa*: Formada mayoritariamente por compuestos que no han sido degradados en las instalaciones de depuración, bien por que son refractarios al tratamiento o bien porque no se han alcanzado rendimientos del 100%; se trata de sustancias orgánicas como los ácidos carboxílicos, ésteres, proteínas, hidratos de carbono, aminoácidos, alcoholes polihidroxilados, etc.
 - o *Materia orgánica Peligrosa*: sustancias persistentes que no han sido eliminadas en el tratamiento de depuración, que si bien están presentes en una muy baja concentración, pueden resultar un problema ambiental y sanitario. Se trata de productos farmacéuticos, productos de limpieza y cuidado personal, detergentes, plaguicidas y plastificantes, algunos de ellos con características tóxicas,

cancerígenas, mutagénicas, teratógenicas, bioacumulables o disruptores endocrinos. Muchos forman parte de un gran y diverso grupo de compuestos orgánicos, denominados *contaminantes emergentes*, los cuales están recibiendo gran atención en los últimos años (Hernando et al., 2006). Todos ellos son compuestos Peligrosos tal y como establecen la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE, la Directiva 2006/11/CE (que deroga a la 76/464/CEE) y derivadas, relativas a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad y la 80/68/CEE, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas Sustancias Peligrosas.

Como consecuencia, para dar cumplimiento al RD 1620/2007, se precisa realizar en todos los casos un tratamiento de regeneración del agua que reduzca al menos la contaminación debida a la materia en suspensión, la turbidez, las sustancias peligrosas presentes y además desinfecte el agua hasta los límites marcados por la ley. Por otro lado y a modo de ejemplo, en Aragón, al igual que en numerosas Comunidades Autónomas, el Decreto 136/2005 (por el que se establece medidas especiales para la prevención y el control de la legionelosis) obliga a realizar un tratamiento de regeneración del agua que incluya una desinfección con cloro u otros biocidas autorizados de probada eficiencia, cuando el agua vaya a ser reutilizada para riego, refrigeración, etc., usos contemplados en el RD 1620/2007.

En el caso del control de Sustancias Peligrosas, debe garantizarse el cumplimiento de las Normas de Calidad Ambiental (NCAs) existentes.

Dicho tratamiento se realiza en la Estación de Regeneración de Aguas Residuales Depuradas o ERAR. En la figura 1.3 puede verse un esquema general de todo el proceso que sigue el agua para su reutilización.

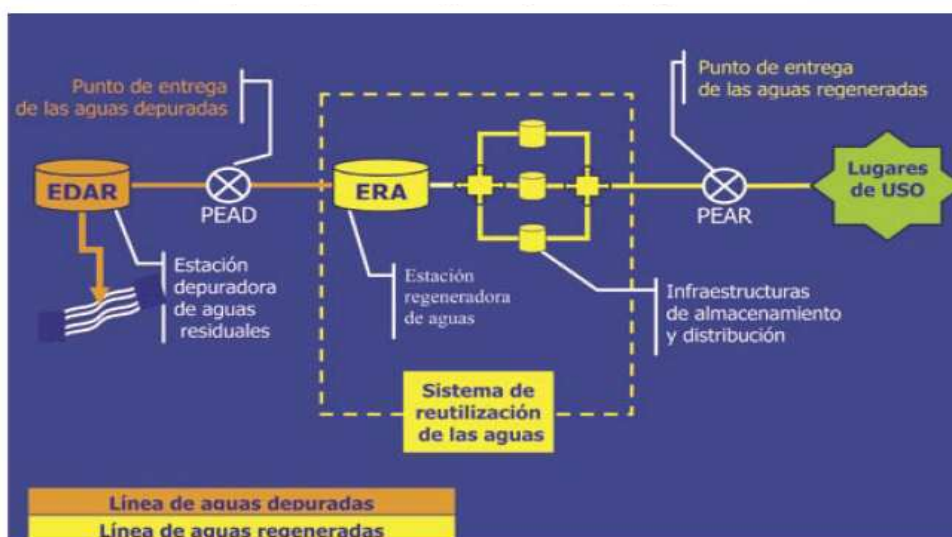


Figura 1.3: Esquema general de aguas depuradas y regeneradas (MMA, 2008).

Al diseñar un tratamiento de regeneración hay que tener en cuenta criterios sanitarios y además económicos. Se debe garantizar la salubridad del agua tratada pero a costes asequibles para el usuario, garantizando así su posible utilización a escala real. La reutilización de aguas residuales además requiere una infraestructura de almacenamiento y distribución a los puntos de uso que implica una planificación de la gestión y del uso del mismo.

En los últimos años, diversos investigadores están realizando a nivel internacional estudios relacionados con la presencia de compuestos disruptores endocrinos en las aguas depuradas así como relativos a la evolución de estos compuestos durante el proceso de depuración de las aguas residuales urbanas (Farré et al., 2002; González et al., 2004; Petrovic et al., 2007). Sin embargo, no se han encontrado trabajos relacionados con el tratamiento posterior de estos compuestos presentes en las aguas depuradas y que posteriormente van a ser reutilizadas para riego.

Son objetivo de este proyecto:

1. La caracterización de aguas de salida de depuradoras a través de un análisis bibliográfico. Determinación de principales contaminantes y concentraciones habituales.
2. La caracterización completa del agua de salida de una EDAR real de la zona de Navarra. Determinación de principales contaminantes.
3. La aplicación de procesos convencionales en la regeneración de aguas de salida de depuradora y el estudio del efecto de variables. En concreto:
 - Precipitación química: Estudio del efecto del pH y la dosis de coagulante.
 - Filtración: Estudio del efecto de los sólidos en suspensión.
 - Desinfección con hipoclorito sódico: Estudio del efecto del tiempo de contacto y dosis aplicada.La efectividad del tratamiento aplicado se mide evaluando el poder desinfectante, eliminación de sólidos y eliminación de sustancias peligrosas.
4. Por último, el estudio de costes asociado al tratamiento de regeneración aplicado.

Este trabajo se ha llevado a cabo entro del Grupo de Investigación Calidad y Tratamiento de Aguas de la Universidad de Zaragoza en colaboración con Nilsa y forma parte del proyecto de investigación "Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada (CTM2008-01876/TECNO)" concedido 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 cuya investigadora principal es M^a Peña Ormad.

2-REGENERACIÓN DE AGUAS DEPURADAS

2.1- Marco legislativo

2.1.1 Regeneración de aguas

Las primeras actuaciones legales en cuanto a la regeneración y posterior reutilización del agua en España se realizaron adoptando las normas de reutilización de California (California Code Regulations, 2001), las directrices de la US EPA (U.S. Environmental Protection Agency, 2004) y las recomendaciones de la OMS (Organización Mundial de la Salud, 1989). En 1999, el Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente propuso un conjunto de propiedades fisicoquímicas y microbiológicas para 14 posibles aplicaciones de agua regenerada (Jordán, 2008).

Actualmente se dispone del RD 1620/2007 en el que se establece el régimen jurídico para la reutilización de las aguas depuradas. Se establecen límites de parámetros específicos que deben cumplirse en función del uso al que vaya a ser destinada el agua regenerada; dichos criterios serán considerados mínimos obligatorios exigibles. En relación a las sustancias peligrosas, el RD 1620/2007 establece que deberán controlarse con el fin de garantizar el cumplimiento de las Normas de Calidad Ambiental (NCAs) existentes. Aun así, no se ha especificado el proceso de regeneración que debe emplearse en ningún caso, por lo que se sigue tomando como referencia en muchos casos lo publicado en las normas de California y la US EPA.

Además de los criterios establecidos en el RD 1620/2007, han de tenerse en cuenta otros límites en función del uso posterior de ese agua. Por ejemplo, debe considerarse la Directiva 2006/118/CE, relativa a la protección de aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro, cuando el agua regenerada se destine a uso ambiental. Dicha norma incluye NCAs relativas a nitratos y salinidad entre otros.

2.1.2 Sustancias Peligrosas

Tal y como establece la legislación, se consideran **sustancias peligrosas** aquellas que son tóxicas, persistentes y que pueden causar bioacumulación, así como otras sustancias o grupos de sustancias que entrañan un nivel de riesgo análogo. Pueden clasificarse en función de su probabilidad para causar cáncer en el hombre (International Agency for Research on Cancer) o en base a su composición. La legislación también establece diferentes listas y métodos de actuación para cada grupo, así como límites y Normas de Calidad para la mayoría de los contaminantes o Sustancias Peligrosas detectados. Algunos de estos valores aparecen en las tablas del Anexo I y se mencionan en las siguientes Directivas:

- En la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE se establece la relación de Sustancias Peligrosas Prioritarias de la Unión Europea, cuyo vertido a aguas superficiales y subterráneas debe ser limitado. En el Anexo VIII de la misma aparecen una lista

indicativa de principales contaminantes y en el Anexo X se establece una lista de sustancias prioritarias.

- La Directiva 2006/11/CE del Parlamento Europeo relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático establece la necesidad de reducir la contaminación de las aguas causadas por sustancias persistentes, tóxicas y bioacumulables concretas, con el objetivo de proteger el medio acuático. Por esta razón, en sus anexos se incluyen unas listas de sustancias con las siguientes características:
 - Anexo I: Lista de categorías y grupos de sustancias escogidas por su toxicidad, persistencia y bioacumulación, las cuales causan una contaminación que debe suprimirse.
 - Anexo II: Lista de categorías y grupos de sustancias que tienen un efecto perjudicial sobre el medio acuático, que pueda sin embargo limitarse a una determinada zona y que esté en función de las características de las aguas receptoras y su localización.
- La Directiva 2006/118/CE mencionada en el subapartado anterior, establece Normas de Calidad ($\mu\text{g/l}$), para las sustancias activas de los plaguicidas incluidos los metabolitos y los productos de degradación y reacción que sean pertinentes, así como una lista mínima de contaminantes y sus indicadores para los que los estados miembros deben establecer valores umbral.
- La Directiva 2008/105/CE relativa a las Normas de Calidad en el ámbito de la política de aguas, establece NCAs para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales. Esta directiva modifica la Directiva 2000/60/CE y, además de los listados de sustancias prioritarias y otros contaminantes de la Directiva 2000/60/CE, establece NCAs para dichas sustancias.

2.2- Características de las aguas de salida de depuradora: **Antecedentes bibliográficos**

La calidad del agua de salida de una EDAR varía mucho en función de los hábitos de la población así como de la producción de las industrias que viertan al alcantarillado además de otros muchos impactos ambientales. Del mismo modo, los compuestos contaminantes que pueden detectarse en esas aguas son muy variados. Se describen y comentan los parámetros físico-químicos, microbiológicos y compuestos inorgánicos y orgánicos detectados habitualmente en dichas aguas.

2.2.1 Parámetros físico-químicos

Los parámetros **físico-químicos** encontrados en la bibliografía son: pH, temperatura, conductividad, turbidez y sólidos en suspensión (SS) además de otros parámetros como Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Disuelto (COD), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO_5) y oxígeno disuelto para determinar la materia orgánica presente en el agua (tabla 2.1).

Mientras que el pH se mantiene entre 7-8 en la mayor parte de las aguas de salida de depuradora (Hassanli et al., 2009; Santos et al, 2009; Kalavrouziotis et al, 2009) el resto de variables se pueden encontrar una gran variabilidad e el resto de parámetros dependiendo sobre todo del tipo de agua tratada y del tipo de tratamiento realizado.

En la tablas 2.2 y 2.3 se puede observar para varios parámetros el rango de valores detectados en agua tratada mediante tratamiento con fangos activos (Folch et al, 2008). Aguas de procedencia similar pero sometidas a un tratamiento terciario como ósmosis inversa o ultrafiltración pueden ayudar a conseguir mínimos de SS, conductividad o turbidez (Llorente et al, 2005).

Tabla 2.1: Parámetros físico-químicos aguas urbanas tratadas con fangos activados y rangos habituales (Folch et al, 2008).

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

Tablas 2.2 y 2.3: Características del agua tratada con fangos activos y después del tratamiento terciario de ósmosis inversa.

PARÁMETRO	VALORES MÁXIMOS		PARÁMETRO	VALORES MÁXIMOS
COD (mg/l)	634	Tto terciario →	COD (mg/l)	158
DBO ₅ (mg/l)	186		DBO ₅ (mg/l)	83
SS (mg/l)	300		SS (mg/l)	41

El RD 1620/2007 marca límites en función de los usos para los SS y la turbidez (Anexo I). En la tabla 2.1 se observa que, debido al amplio rango de valores de estos parámetros, no en todos los casos es imprescindible un tratamiento terciario para su reutilización, cuando se está en los límites inferiores y para determinados usos. Sin embargo, en otros casos es necesario para alcanzar incluso el límite más permisivo de la legislación. Por otra parte se tendrán en cuenta otras NCAs establecidas, por ejemplo para las variables que miden la materia orgánica.

2.2.2 Parámetros microbiológicos

En lo que respecta a los parámetros **microbiológicos** detectados en aguas de salida de EDARs, se encuentran sobre todo *clostridium*, *coliformes faecalis* y totales, *escherichia coli* (*E.coli*), *estreptococcus faecalis*, *salmonella* y *pseudomona seruginosa*. La concentración varía en función del grado de tratamiento. Por ejemplo en India (Avinash et al., 2009) donde el agua residual doméstica se trata con menor depuración que no es tan eficaz como otro tipo de tratamientos las concentraciones son máximas. En países europeos donde hay tratamientos más avanzados los parámetros más frecuentes son prácticamente

los mismos, pero su concentración es menor (Molleda et al., 2008; Llorente et al., 2005; Wéry et al., 2008). En la tabla 2.4 se pueden ver los valores detectados en aguas de salida de EDARs en Europa, medidos en Unidades Formadoras de Colonias (UFC/100ml).

Tabla 2.4: Parámetros biológicos de aguas residuales urbanas y rangos habituales.

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

El RD 1620/2007 marca límites de concentración de *Escherichia coli* en 10^4 UFC/100ml para el caso menos restrictivo y llega a exigir su ausencia en algunos casos (Anexo I). En vista de los rangos de la tabla 2.4 se determina que en ocasiones es imprescindible realizar un tratamiento de desinfección para alcanzar el límite más permisible y el agua de muestra siempre deberá tratarse cuando sea necesario alcanzar 0 UFC/100ml. El resto de agentes patógenos como los nematodos presentes también se deben tener en consideración en función del uso posterior que vaya a tener ese agua, y en algunos casos también la *legionella spp* y la *salmonella* no es habitual su presencia en aguas de salida de depuradoras, puesto que no se ha encontrado bibliografía al respecto.

2.2.3 Contaminantes inorgánicos

La contaminación **inorgánica** se debe principalmente a metales pesados altamente tóxicos, como plomo, mercurio y cadmio (Muñoz et al., 2008) o cobre, cromo y zinc (Kalavrouziotis et al., 2007) que están presentes en aguas residuales industriales y que se descargan en la red de saneamiento municipal. También se detectan compuestos de arsénico, elemento tóxico, debido a su uso como componentes en algunos medicamentos (Kalavrouziotis et al., 2007). Otros metales hallados pueden ser metales de transición como el hierro, el manganeso (Kalavrouziotis et al., 2007) y níquel (Muñoz et al., 2008). En la tabla 2.5 se observan los valores de concentración frecuentes de diferentes metales en aguas de salida de EDARs.

Tabla 2.5: Metales detectados a la salida de depuradora y rangos habituales.

Metales	Concentraciones
Pb (µg/l)	0,006-1
Hg (ng/l)	<LOD-60
Cu (µg/l)	2,73-36
Cd (ng/l)	<LOD-0,001
Cr (µg/l)	1,25
Zn (µg/l)	69-109,76
As (µg/l)	0,62
Fe (µg/l)	102,89-130
Mn (µg/l)	84,54
Ni (µg/l)	0,007-0,42

Otros parámetros a considerar a la salida de una planta depuradora son la dureza del agua, que viene expresada como la concentración de Ca y Mg (Folch et al., 2008; Kalavrouziotis et al., 2007; Hassanli et al., 2008) y la alcalinidad, que expresa como la concentración de iones carbonato y bicarbonato (Hassanli et al., 2008) (tabla 2.6).

Tabla 2.6: Parámetros relacionados con la dureza del agua

PARÁMETRO	VALORES
Ca (mg/l)	59,60 – 145,86
Mg (mg/l)	21,63 – 38,25
HCO ₃ ⁻ (mmol/l)	5,92-10,18

Algunos de los autores mencionados anteriormente (Hassanli et al., 2008; Kalavrouziotis et al., 2007) muestran en sus estudios valores hallados de nitritos, nitratos, NH₄⁺ y Nitrógeno total o fósforo, lo que se muestran en la tablas 2.7.

Tablas 2.7: Nitrógeno, fósforo e iones encontrados en salida de EDARs

PARÁMETRO	VALORES	PARÁMETRO	VALORES
SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	1,46-4,05	NO ₂ ⁻ (mg/l)	0,05-0,14
P _{tot} (mg/l)	0,02-10,76	NO ₃ ⁻ (mg/l)	5,50-10,98
Na ⁺ (mg/l)	9,09- 304,67	CN ⁻ (µg/l)	<2-291
K ⁺ (mg/l)	3,12 - 17,67	N _{tot} (mg/l)	7,90-45
Cl (mg/l)	221,52-290,36		

Aunque la legislación vigente en cuanto a los límites de parámetros para la reutilización del agua no marque específicamente ninguna de estas variables, las NCAs establecen metales como el plomo, el mercurio, el arsénico o el zinc (tabla 2.6) como Sustancias Prioritarias Preferentes y también se incluye en esta lista el cianuro total (tabla 2.7). El mercurio por otra parte es considerado Sustancia de la Lista I además del cadmio, siendo las concentraciones halladas de este último compuesto menores.

2.2.4 Contaminantes orgánicos

Los parámetros **orgánicos** son más complejos de analizar, debido a la presencia de numerosas sustancias de características muy diversas. Las principales Sustancias Peligrosas de carácter orgánico que pueden encontrarse en aguas de salida de depuradora son: farmacéuticos, productos de limpieza y cuidado personal, plastificantes y plaguicidas (Wang et al., 2003; Muñoz et al., 2008; Radjenovic et al., 2009).

La presencia de Policloruros de Bifenilos (PCBs) ha sido detectada mayoritariamente en aguas residuales chinas (Wang et al., 2003). Además se distinguen otros grandes grupos como son hormonas, pesticidas o detergentes (tabla 2.8).

Se pueden encontrar pequeñas concentraciones de distintos tipos de hormonas como 19-norethidrone, estriol o estrona (Kuster et al., 2008; Nelson et al., 2007). Las sustancias

dentro del tipo de plaguicidas son muy variables en aguas de salida de EDARs y según la clase o zona, los valores oscilan entre 0,09 y 1000 ng/L. Se han detectado simazina, clorpirifos, clorfenvinfos, 2- clorofenol, aldrín, anilina, atrazina, diurón, endrín, isoproturon, simazina o triclosán (Katsoyiannis y Samara, 2006; Kuster et al., 2008; Muñoz et al., 2008; Farré et al., 2002). Con respecto al grupo de los detergentes, los compuestos más detectados son los nonilfenoles y varios tipos de sulfonatos (Farré et al., 2001; González et al., 2004; J.Nelson et al., 2007; Tan et al., 2007). En cuanto a los medicamentos, se han encontrado ácido clorfíbico (48-97 ng/l), acetamidofeno (0.7-4.55 g/día), carbamazepina (0.3-2.1µg/l), ibuprofeno (4.13-10.16µg/l) o naproxen (1.67-2.64µg/l)

Tabla 2.8: Compuestos orgánicos detectados y valores habituales.

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

2.3- Procesos convencionales en tratamientos de regeneración

El agua de salida de EDAR suele someterse a un determinado tratamiento con el objetivo de alcanzar los niveles o criterios exigidos en función de su utilización tal y como establece el RD 1620/2007.

El Título 22 del Código del Derecho Administrativo de California, que se considera referencial en muchas ocasiones, recomienda un tratamiento completo antes de la desinfección, consistente en las etapas de coagulación, floculación, decantación y filtración para reducir la concentración de sólidos en suspensión y la turbiedad del agua depurada. También se menciona que en caso de que la calidad del agua lo permitiera y pudiera prescindirse del decantador podría hacerse una filtración directa. Otra opción sería inyectar el coagulante en línea y pasar directamente a la filtración, donde es recomendado tener una turbidez entre 7 y 9 UNT. Para los casos en los que el efluente secundario presenta una calidad irregular y siempre que sea viable debe emplearse un sistema de tratamiento completo, cuyo esquema se presenta en la figura 2.1. Otras tecnologías aplicables en la regeneración de aguas depuradas (Hassani, 2007) se encuentran las siguientes etapas: procesos de membrana, oxidación, adsorción con carbón activo, intercambio iónico, lagunajes, humedales y otros sistemas biológicos e irradiación con UV (Mujeriego, 1993; Bourrouet et al., 2001).

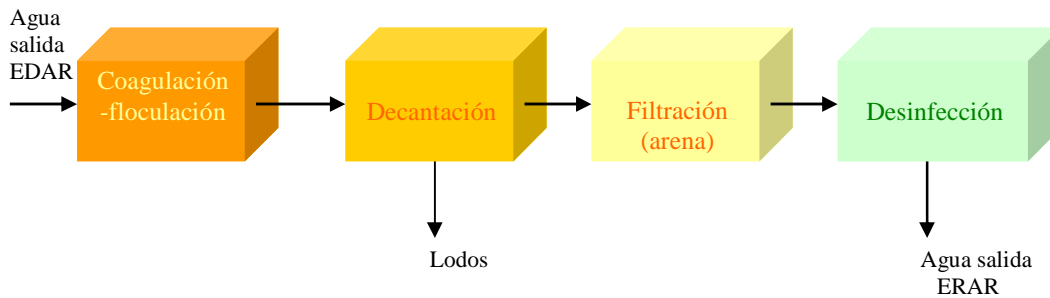


Figura 2.1: Diagrama de bloques de tratamiento terciario completo

Las etapas de coagulación-floculación-decantación eliminan gran parte de la materia en suspensión, mediante la desestabilización y la sedimentación de la misma. Al pasar el agua por un filtro de arena se consigue disminuir la turbidez gracias a la retención de pequeñas partículas suspendidas. Por último, es necesario considerar en todo momento que para asegurar la ausencia y eliminación de agentes patógenos es imprescindible un tratamiento de desinfección.

En la tabla 2.9 pueden observarse las calidades físico-químicas del agua regenerada y potable obtenidas tras diferentes tratamientos aplicados. En el Anexo II se explican con más detalle las características de cada una de estas etapas.

Tabla 2.9: Calidades de agua potable y regenerada (Aguirre, 2001)

Parámetro	Unidad	Agua potable	Agua regenerada Tratamiento completo	Agua regenerada Tratamiento por filtración directa
pH		7,8	7,2	7,3
Conductividad	μS/cm	700	1260	1400
Total de sólidos disueltos	mg/l	410	780	840
DBO ₅	mg/l	1,4	14	19
Sodio	mg/l	60	170	192
Calcio	mg/l	48	52	53
Magnesio	mg/l	19	21	22
Tasa de adsorción	mg/l	3,1	8,0	10
Amoníaco	mg-N/l	n/d	1,2	4,3
Nitrato	mg-N/l	0,44	8,0	6,5
Fósforo total	mg-P/l	0,02	2,7	8,0
Boro	mg/l	0,08	0,4	0,4
Cloruros	mg/l	104	221	250

El tiempo de contacto, la concentración de desinfectante así como el tipo de organismo patógeno (bacterias patógenas, helmintos, protozoos y virus entéricos), el pH o la materia en suspensión presente tienen una importancia vital a la hora de desinfectar el agua tratada. Otro de los parámetros a tener en cuenta al hablar de desinfección de aguas residuales es la concentración de materia orgánica, amoníaco o bromo que pueden dar lugar a reacciones indeseadas u otros subproductos contaminantes (White, 2010).

3- CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE AGUA DEPURADA

3.1- Metodología analítica

En las tablas 3.1, 3.1 y 3.3 se detallan los métodos utilizados para la determinación de parámetros y sustancias presentes en el agua analizada. En el Anexo III se describen algunos de estos parámetros y el procedimiento para su determinación con más detalle, así como las técnicas de extracción requeridas en algunos casos.

Tabla 3.1: Metodología analítica de parámetros físico-químicos.

PARÁMETRO	METODO	REFERENCIA	PARÁMETRO	MÉTODO	REFERENCIA
pH (T)	SM 4500-H ⁺ -B	Standard Methods	Mg ²⁺	MN EDTA, 3500 Mg-B	Standard Methods
Conductividad	7888:1985	UNE- EN ISO	Sólidos en suspensión	SM 2540-D	Standard Methods
Turbidez	7027:1999	ISO	P	SM 4500-P B,C,E	Standard Methods
COD	SM 5310-B	Standard Methods	NH ₄ ⁺	Método Nessler ASTM	ASTM
DQO	410.4	EPA	Toxicidad	ISO 11384:1999	ISO
DBO ₅	SM 5210-B 5815-1989	Standard Methods ISO	CN ⁻	SM 4500-CN E	Standard Methods
Demanda de cloro	SM 2350-B	Standard Methods	HCN	4500-CN ⁻	SM
Cloro libre y total	330.5	EPA	Na ⁺ ,K ⁺	300.7	EPA
Color	SM 2120	Standard Methods	N ₂ Kjeldahl	5663/840	ISO
O ₂ disuelto	Método Winkler, SM 4500-O C	Standard Methods	Aniones	4110-B 300.0	Standard Methods EPA
Ca ²⁺	SM 3500-Ca-B	Standard Methods	Microcistina	84(4):1035-1044, inhibición fosfatasa 119(7):1525-1530 Cromatografía	EPA

Tabla 3.2: Metodología analítica de parámetros microbiológicos.

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

Tabla 3.3: Metodología analítica de compuestos y sustancias orgánicas.

COMPUESTO / SUSTANCIA	MÉTODO
Hidrocarburos	SM 5520 C SM 5520 F 418.1 US EPA
Hg	UNE-EN 13506:2002
PCBs	SM 3550 SM 3665 600/8-90/004 US EPA
Orgánicos Volátiles	624 y 524 EPA SM 6200
PAHs, Nonilfenoles	SM 6440B 550 US EPA
Semivolátiles	625 EPA SM 6410
Plaguicidas	525.2 US EPA
Metales	SM 3120 B 200.7 y 200.8 US EPA
Detergentes (catiónicos, aniónicos y no-iónicos)	Extracción con 1625 EPA SM 5540 C ISO 7875/1-1984 (Barco et al, 2003)

El análisis GC/MS y HPLC/MS permite la cuantificación de la mayor parte de compuestos volátiles y semivolátiles presentes. No obstante, en algunos casos, se realiza únicamente su identificación y no una cuantificación por no disponer de patrones de referencia.

¹ Unidades Formadoras de Colonias

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

Además, en la mayoría de los procedimientos de medida se considera la Norma ISO 5667-3:2003, para conservación y manipulación de las muestras.

3.2- Agua de salida de una EDAR de la zona de Navarra

3.2.1- Características del agua de entrada a la planta

En esta EDAR se tratan $2.129 \text{ m}^3/\text{día}$ (caudal de diseño $1500 \text{ m}^3/\text{día}$) con una carga orgánica de $2.124 \text{ kg DBO}_5/\text{día}$ (carga de diseño $528 \text{ kg DBO}_5/\text{día}$). En la zona hay 4.878 habitantes y a la EDAR llega una carga de 35.374 habitantes equivalentes. Predominan las industrias conserveras y de manipulación de alimentos, que en época de campaña prácticamente duplican la carga que tienen.

3.2.2- Descripción de la planta

El agua llega a través de los colectores a la planta depuradora. El tratamiento primario consiste en la separación de sólidos de tamaño grande y medio mediante tamices que hacen a su vez y provisionalmente de desarenador-desengrasador (figura 3.1). Después el agua pasa a un decantador primario con un tiempo de retención de 3 a 6 horas. Los fangos decantados son retirados para su posterior tratamiento.

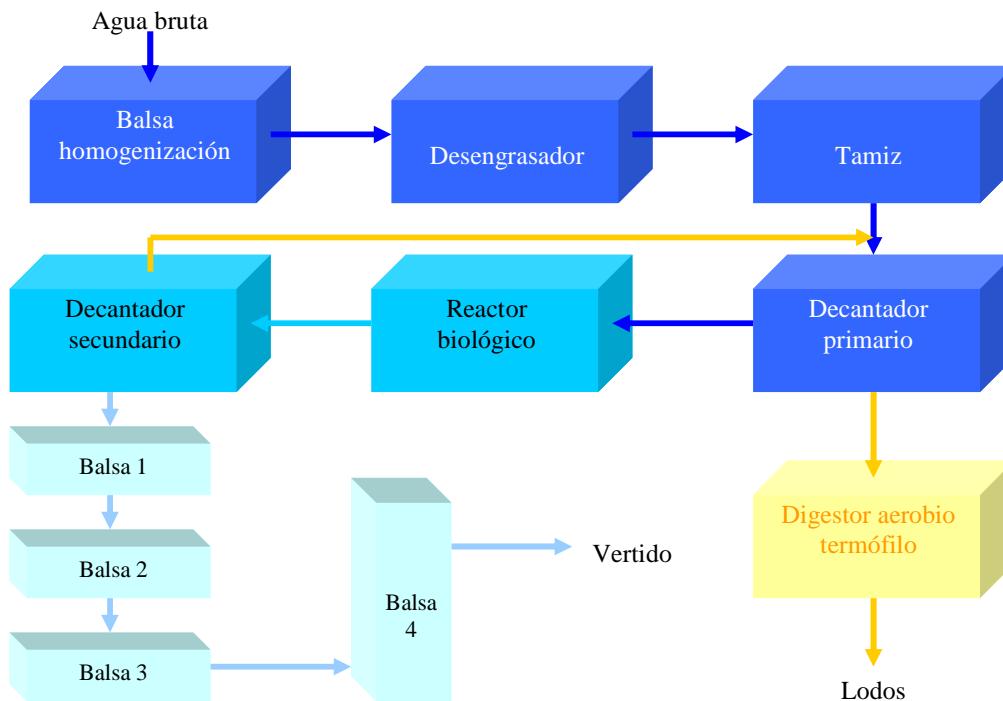


Figura 3.1: Diagrama de bloques EDAR.

El agua de salida del decantador pasa al reactor biológico de lecho bacteriano (figura 3.2). Los lechos son de plástico y es en ellos donde proliferan las bacterias que degradan la materia orgánica. En la decantación secundaria los lodos se recirculan al decantador primario y el agua pasa a un tratamiento por lagunaje consistente en 4 lagunas en serie de 2,5m de profundidad. El tiempo de residencia es de unos 25 días (figura 3.3). No todas están siempre operativas debido a labores de mantenimiento o limpieza.



Figura 3.2: Filtros percoladores del reactor biológico.



Figura 3.3: Laguna aerobia como tratamiento terciario.

Los fangos de la salida del decantador primario son dirigidos a un digestor y tratados con el sistema ATAD (Digestión aerobia termófila autosostenida). Después son secados mediante centrífugas.

3.2.3-Toma de muestras

Se toman muestras del agua a la salida de la tercera laguna por estar inoperativa la cuarta el día que se realiza la visita. Parámetros como el pH, la temperatura y el oxígeno disuelto se miden *in situ* y para la determinación del resto de parámetros el agua se transporta en botellas limpias y en neveras para su posterior análisis en el laboratorio. Las muestras para el análisis de parámetros microbiológicos se recogen en envases esterilizados.

3.2.4- Resultados de la caracterización

Las tablas 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7 muestran algunos de los parámetros medidos y compuestos detectados en el análisis de las muestras. Los resultados completos se detallan en el Anexo IV.

Tabla 3.4: Resultados de parámetro físico-químicos de las aguas de salida de la EDAR.

PARÁMETRO	VALOR	PARÁMETRO	VALOR
pH	8.61	Aniones ($\mu\text{g/l}$)	
Temperatura($^{\circ}\text{C}$)	14.7	F ⁻	ND
Conductividad (mS/cm)	3220	Cl ⁻	907.58
Turbidez (UNT)	34	NO ₂ ⁻	0.88
SS (mg/l)	52,5	ClO ₃ ⁻	ND
COD (mg C/l)	19.8	Br ⁻	ND
DC (mg Cl ₂ /l)	58	NO ₃ ⁻	4.66
O ₂ disuelto (mg/L)	2,7	PO ₄ ⁻³	0.56
DQO(mg O ₂ /l)	84,5	SO ₄ ⁻²	257.5
N-NH ₃ (mg NH ₄ ⁺ /l)	5.6	C ₂ O ₄ ⁻²	ND
Alcalinidad (mgCaCO ₃ /l)	299		

Tabla 3.5: Resultados de parámetros microbiológicos de las aguas de salida de la EDAR.

	VALOR (UFC/100ml)
<i>Escherichia coli</i>	3,050·10 ⁵
<i>Enterococcus faecalis</i>	<1
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1,160·10 ⁵
<i>Staphylococcus aureus</i>	5,300·10 ³
Anaerobias totales	8,900·10 ⁵
<i>Clostridium perfringens</i>	<1
Contaminación total	5,248 ⁵
<i>Salmonella</i>	0
<i>Legionella</i>	0

Tabla 3.6: Resultados de contaminantes inorgánicos detectados en las aguas de salida de la EDAR.

PARÁMETRO	VALOR ($\mu\text{g/l}$)	PARÁMETRO	VALOR ($\mu\text{g/l}$)
Ba	0,0248	Zn	0,043
As	0,00462	B	0,099
Cu	0,0196	Co	0,0007
Fe	0,03	Al	0,064
Mn	0,0633	Mo	0,0006
Ni	0,0087	Sr	0,0006
Pb	0,0009	Li	0,0169
Se	0,00023	V	0,00219

Tabla 3.7: Resultados de contaminantes orgánicos detectados en las aguas de salida de la EDAR

PARÁMETRO	VALOR (µg/l)
Cloroformo	7,6
Prometon	0,05
Terbutilazina	1,31
Isoproturon	1,07
Hidrocarburos	0,055
Detergentes no-iónicos: · Alcoholes polipropoxilados (AOPs) · Nonilfenol technical	175 0.59
Detergentes aniónicos: · Alquilbencenos sulfonados (LAS) · Alquilbencenos C10-14 (metabolitos)	74 0.970
∑ Ácidos grasos (ácidos palmítico, palmitoleico, esteárico, linoleico, y poliinsaturados no identificados)	41.15
Esteroles: · ∑ Coprostanol, colesterol, β-coprostanona, dihidrocolesterol, stigmastano y γ-sistosterol · Índice coprostanol/colesterol	26.02 2.29

En general, se consideran contaminantes mayoritarios:

- Neofitadieno y fitol: Productos naturales de la degradación de la clorofila (de algas).
- Ácidos grasos (palmítico, linolénico y poliinsaturados no identificados): Indicadores de contaminación urbana fecal, que en el caso de esta EDAR son elevados.
- Tetra-, penta- y hexadecanoato de hexadecilo: Plastificantes.
- Coprostanol, colesterol y otros esteroles: Indicadores de contaminación urbana fecal.
- Hidrocarburos.
- Detergentes aniónicos.

Otros contaminantes detectados:

- Derivados de propilenglicol: Disolventes
- Terbutilazina y clorprofam: Herbicidas
- Cafeína: Indicador de contaminación urbana (detector frecuente y estable de fármacos)
- Ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEPH): Plastificante
- Escualeno: Producto natural utilizado en cosmética o relacionado con esteroles.
- Cloroformo.

Teniendo en cuenta los contaminantes detectados y sus concentraciones se puede decir que en general es necesario un tratamiento de regeneración del agua de salida de esta EDAR para su posible reutilización sea cual sea su uso final, considerando los límites marcados en el RD 1620/2007 (Anexo I) y observando los valores de la tabla 3.4.

En la tabla 3.5 se pueden observar como los valores de concentración de los diferentes tipos de bacterias analizadas están en consonancia con otros estudios consultados (Yates y Gerba, 1998), (Drakapoulo et al., 2008). Las bacterias estudiadas tienen principalmente origen fecal, este es el caso de *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, y *Clostridium perfringens*, pero también se encontraron *Staphylococcus aureus*, procedentes de mucosas y en la piel de humanos, mamíferos y aves. Por otro lado, no se detectaron colonias de *Salmonella* y *Legionella* en las aguas de salida de la instalación.

Tal y como se comenta previamente, en las aguas de salida de depuradora se identifica la presencia mayoritaria de ácidos grasos C12-C18, indicadores de contaminación fecal. También aparecen esteroides (indicio de contaminación urbana fecal). El índice coprostanol/colesterol es de 2. Dado que el coprostanol se forma por degradación del colesterol, dicho índice es representativo del grado de depuración alcanzado en la depuradora.

No se detectan detergentes catiónicos, ni presencia elevada de nonilfenoles y alcoholes polietoxilados (detergentes no-iónicos de uso industrial). La ausencia de estos dos últimos compuestos es indicador de buena depuración. Únicamente se detectan distintas familias de alcoholes polipropoxilados como posibles antiespumantes. Se detectan LAS (detergentes alquilbencenos sulfonados) de uso doméstico en pequeñas concentraciones.

No se detecta la presencia de las siguientes Sustancias Peligrosas (Anexo IV): 1,1,1-Tricloroetano, Tetraclorometano, Benceno, 1,2-Dicloroetano, Tricloroetileno, Bromodichlorometano, Tolueno, Percloroetileno, Dibromoclorometano, Clorobenceno, Etilbenceno, m,p-Xileno, o-Xileno, Estireno, Bromoformo, Isopropilbenceno, α -Metilestireno, 1,3-Diclorobenceno, 1,4-Diclorobenceno, 1,2-Diclorobenceno, Naftaleno, diclorometano, pAHs (Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Carbazola, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(ah)antraceno, Indeno(123-cd)pireno, Benzo(ghi)perileno), tetraclorobenceno, Anilina, N-Metilnilina, Nitrobenceno, N,N-Dimetilnilina, o-Cloroanilina, p-Cloroanilina, m-Cloroanilina, m-Cloronitrobenceno, p-Cloronitrobenceno, o-Cloronitrobenceno, Ácido fosfoditióico, O,O,S-trimetil ester, Benceno isotiocianato, 2-Metilbenzotiazol, 3-Metil-1,2-Benzoisotiazol, 2-Metilbenzotiazol, 2(3H)-Benzotiazolona, 2-Mercaptobenzotiazol, 2,2'-Ditiobisbenzotiazol, PCBs (PCB-087, PCB-095, PCB-101, PCB-105, PCB-138, PCB-141, PCB-149, PCB-153, PCB-170, PCB-174, PCB-180, PCB-187, PCB-194), 1,3,5-Triclorobenceno, 1,2,3-Triclorobenceno, Hexaclorobutadieno, 1,2,4-Triclorobenceno, 4-Isopropilnilina Pentaclorobenceno, Molinato, Desetilatrazina, Trifluralina, a-HCH, Hexaclorobenceno b-HCH, Atrazina, Propazina, c-HCH, d-HCH, Paration metil, Alacloro, Heptacloro, Ametrina, Prometrina, Aldrín, Paration-etil, 4,4'-Diclorobenzofenona, Isodrín, Heptacloro

epoxi (B), Heptacloro epoxi (A), Diuron a-Endosulfan, Dieldrín, pp'-DDE, Endrín, pp'-DDD+op'-DDT, Endosulfan-sulfato, pp'-DDT, Dicofol, Metoxiclor y Tetradifón.

Se detecta la presencia de cloroformo, cafeína y ftalatos (plastificantes) así como el herbicida terbutilazina y prometón e isoproturón.

En comparación con los valores mostrados en el apartado 2.2, muchos de los parámetros determinados se encuentran en el rango hallado en otros trabajos, como son DQO, SS o turbidez. Sin embargo la conductividad de la muestra analizada es mayor así como que el nitrógeno amoniacal presente. Por otra parte metales como plomo, zinc, arsénico, manganeso, níquel se han detectado en concentraciones por debajo de las mencionadas en el apartado 2.2.3 e iones como sodio, potasio, nitrito o cloruro aparecen en mayores concentraciones, siendo el valor del cloruro muy superior al valor superior del rango de la tabla 2.7.

En cuanto a los plaguicidas hallados en la muestra, en este caso ninguno coincide con los frecuentemente hallados en otros estudios realizados (apartado 2.2.4)

3.3- Agua de salida de una planta piloto de lodos activados

Con el fin de reproducir en el laboratorio el tratamiento de una EDAR, se instala una planta de lodos activos que se alimenta con agua sintética para obtener agua de salida sobre la que realizar los experimentos.

3.3.1- Descripción de la planta

La planta de lodos activos utilizada se muestra en la figura 3.4. Consta de un *reactor*, al que se alimenta el agua sintética. La composición del agua de entrada a la planta se realiza de acuerdo con la Directiva 82/243/CEE (figura 3.4). El volumen del reactor es de 3 litros.

Se alimenta agua con un caudal aproximado de 1 l/h que se regula mediante una bomba dosificadora. El fango activado procede de una depuradora real y se añaden de manera que su concentración es aproximadamente de 3500mg/l medidas como SSV.

A la salida del reactor el agua pasa a un *decantador* de 2 litros de capacidad donde los fangos decantados se recirculan al reactor y rebosa el agua de salida clarificada.

Por cada 1 L de agua se alimenta al reactor (Directiva 82/243/CEE):

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

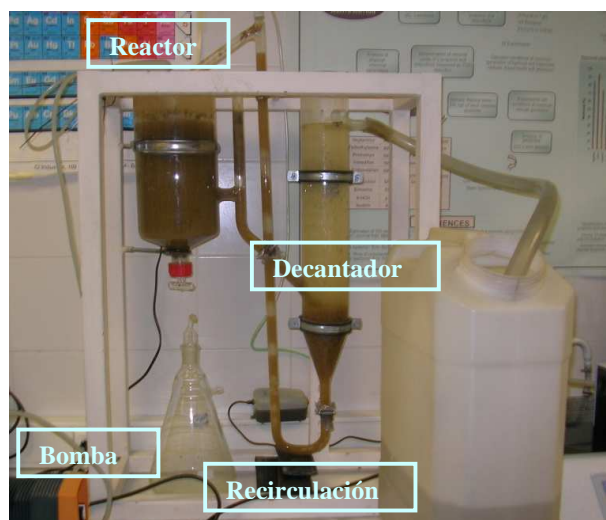


Figura 3.4: Composición del agua de alimentación a la planta y montaje en el laboratorio.

El agua de salida de la planta se recoge, se mezcla y se almacena a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para su conservación hasta su utilización.

3.3.2-Resultados de la caracterización

En la tabla 3.8 se muestran los valores medios, máximos y mínimos de los parámetros medidos en el agua de salida de la planta piloto.

Tabla 3.8: Resultados medios y rangos de parámetros físico-químicos y compuestos detectados en el agua analizada a la salida de la planta piloto.

PARÁMETRO	MEDIA	MÁXIMO	MÍNIMO
pH	8,15	9,4	6,78
Temperatura($^{\circ}\text{C}$)	21,6	28,2	16,3
Transmitancia	88,8	96	83,3
Conductividad(mS/cm)	560	949	180
Turbiez (UNT)	81,4	210	2,87
SS (mg/l)	11	35	1
COD (mg/l)	21	41	10
D.C. (mg/l)	35	58	16
O ₂ disuelto (mg/L)	7,4	9,5	5,5
DQO(mg /l)	44	81	19
N amoniacal (mg/l)	26	34	13,5
Alcalinidad (mg/l)	119	210	19,3
Cloroformo($\mu\text{g/l}$)	41	112	4,1

Si se comparan estos valores con los obtenidos a la salida de la depuradora real, la mayor parte de estos se hayan muy próximos a los valores detectados en aguas de salida de la EDAR muestreada; no obstante los parámetros que indican la presencia materia orgánica como son la DQO o el COD son algo inferiores en la planta del laboratorio. Se han hallado concentraciones mas elevadas de turbidez, nitrógeno amoniacal, oxígeno disuelto y cloroformo.

La tabla 3.9 muestra los resultados de los parámetros microbiológicos medidos a la salida de la planta piloto.

Tabla 3.9: Microorganismos presentes en el agua de salida de la planta piloto.

PARÁMETRO	VALOR
<i>Escherichia Coli</i> (UFC/100ml)	$1,38 \cdot 10^7$
<i>Enterococcus faecalis</i> (UFC/100ml)	$2,4 \cdot 10^5$
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (UFC/100ml)	$2,5 \cdot 10^7$
<i>Staphylococcus aureus</i> (UFC/100ml)	$7,9 \cdot 10^4$
Anaerobias totales(UFC/100ml)	$5,56 \cdot 10^6$
Contaminación total(UFC/100ml)	$3,5 \cdot 10^7$

Las concentraciones de microorganismos hallados a la salida de la planta piloto son entre 1 y 2 ordenes superiores a los de las muestras de salida de la EDAR. La concentración medida de e-coli (en UFC/100 ml) es elevada.

4- APLICACIÓN DE TRATAMIENTOS DE REGENERACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO

4.1-Preparación de muestras

Se realizan ensayos en diferentes muestras de agua en función de los parámetros que se miden. La tabla 4.1 muestra un esquema de las características de cada muestra.

Tabla 4.1: Características de las muestras sobre las que se realizan los ensayos de regeneración.

MUESTRA	CARACTERÍSTICAS
1	Agua de salida de la planta piloto
2	Agua de salida de la planta piloto fortificada con microorganismos
3	Agua de salida de la planta piloto fortificada con Sustancias Peligrosas

La Muestra 1 es agua de salida de la planta piloto, cuya caracterización se muestra en las tablas 3.8 y 3.9.

Para realizar los ensayos microbiológicos se prepara la Muestra 2, en la que se aumenta de manera artificial la población de *Escherichia coli* mediante la fortificación de las muestras en las que va a estudiarse su inactivación. Se requiere la fortificación del agua de salida de la planta piloto debido a que durante su conservación a -4°C la concentración ha disminuido notablemente hasta 5 órdenes de magnitud. Se utiliza esta bacteria como parámetro microbiológico indicador de contaminación porque además de aparecer como parámetro limitante en el RD 1620/2007, cumple con las características de un buen indicador fecal, como la de ser fácilmente detectable o mostrar menor variabilidad comparada con los coliformes totales (Bueso, 2004). Una vez incubada la placa se prepara una suspensión bacteriana concentrada transfiriendo algunas colonias de la siembra a un tubo con suero fisiológico (NaCl 0,9%) hasta obtener una turbidez determinada que indica una población bacteriana de 10^8 UFC/100ml.

El objetivo es lograr unas concentraciones de 10^7 - 10^8 UFC/100ml en cada muestra inicial. Para ello se parte de una cepa madre. Se realiza una siembra en superficie en agar nutritivo, incubando las placas a 42°C durante 24 horas para obtener un cultivo bacteriano joven.

La Muestra 3 se prepara fortificando el agua de salida de la planta piloto con Sustancias Peligrosas. En base a lo descrito en el apartado 2.2.4 sobre los compuestos peligrosos hallados por otros autores en aguas de salida de EDARs y a los contaminantes presentes en aguas depuradas de la zona de Navarra (apartado 3.2.4), las sustancias cuya degradación se ha estudiado son las que se muestran en la tabla 4.2.

La descripción, estructura y propiedades de estas sustancias se puede leer en el Anexo V.

Tabla 4.2: Sustancias Peligrosas objeto de estudio.

Cloroformo	4-t-Octilfenol
PLAGUICIDAS	
3,4- Dicloranilina	Terbutilazina
Clorpirifos	Terbutrina
Simazina	Clorfenvinfos
Isoproturón	Prometón
Metolacloro	

Se añaden concentraciones elevadas con el fin de asegurar su presencia poder apreciar mejor la degradación o eliminación de las mismas.

Para determinar la concentración de cada sustancia se tienen en cuenta por un lado las concentraciones habituales de cada uno de esos compuestos en aguas de salida de depuradoras, descritos en el apartado 2.2.4; por otro lado se consideran los valores obtenidos en los análisis realizados en las EDARs mencionadas en el apartado 3.2.4. Por último se tienen presentes los límites de detección y cuantificación de los métodos de determinación de esas sustancias (Anexo III). Con todo ello se establecen las concentraciones que se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Concentraciones de referencia, limitantes y con las que se fortifica el agua de la planta.

	Nonilfenoles (µg/l)	Cloroformo (µg/l)	Plaguicidas(µg/l)
Bibliografía	0-80	0-20	0,003-0,5
Depuradoras	0-1,8	0-7,6	0,02-1,3
Límites detección de equipos	0,02	5	0,015
Fortificación	0,5	50	0,5

La tabla 4.4 muestra la caracterización de la Muestra 3.

Tabla 4.4: Parámetros físico –químicos y microbiológicos medidos en el agua de la planta piloto fortificada con Sustancias Peligrosas.

	Inicial
pH	7,16(19.5°C)
Conductividad(µS/cm)	178
Turbidez(NTU)	13
DQO(mg/L)	274
SS(mg/L)	25
COD(mg/L)	87
N-NH₃ (mg/l)	20
Cloro Total (mg/l)	-
Cloro Libre (mg/l)	-
Toxicidad (%inhib)	9
E-coli (UFC/100ml)	5,2·10 ⁸
Cloroformo (µg/l)	19,7

Los valores iniciales muestran un agua con un alto contenido en materia orgánica pero por el contrario los parámetros legislados en el RD1620/2007 cumplirían para algunos usos recreativos o medioambientales.

4.2- Secuencia de experimentos

Se realizan los ensayos que se muestran en la tabla 4.5. Se estudian las características del agua tras la aplicación de los procesos en función de las condiciones de operación utilizadas. Las figuras 4.1 y 4.2 muestran algunos de los equipo utilizados para llevar a cabo los tratamientos.

Tabla 4.5: Tratamientos aplicados, parámetros y objetivos de cada ensayo.

Tratamiento	Parámetros respuesta	Objetivo del ensayo	Número de ensayos realizados
<i>1-Cloración</i>			
1.a	<ul style="list-style-type: none"> •E-coli (UFC/100ml) •Cl₂ residual (mg/l) 	<ul style="list-style-type: none"> • Establecer dosis y tiempo de contacto de la etapa de cloración (Standard Methods, 1999) • Estudio de cinética de inactivación 	7
1.b	<ul style="list-style-type: none"> •Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) (µg/l) •DQO (mg/l) •COD (mg/l) 	Estudio de la degradación de materia orgánica y la formación de subproductos orgánicos	27
<i>2-Filtración y filtración-cloración</i>			
2.a	<ul style="list-style-type: none"> •SS (mg/l) •Turbidez (NTU) •COD (mg/l) 	Efecto de los sólidos en suspensión en la variación de la materia orgánica y la turbidez	
2.b	<ul style="list-style-type: none"> •COVs (µg/l) •Parámetros físico-químicos 	Efecto de los sólidos en suspensión al clorar en la generación de subproductos y degradación de la materia orgánica	8
<i>3- Precipitación química-cloración</i>			
3.a	<ul style="list-style-type: none"> • Turbidez (NTU) • SS (mg/l), •DQO (mg/l) •COD (mg/l) • Fe(mg/l) 	Establecer dosis de coagulante y pH	8
3.b	Parámetros físico-químicos	Estudio de la mejora de la combinación de etapas	1
<i>4-Adsorción</i>			
	•COVs (µg/l)	Efectividad del carbón activo en adsorción de compuestos orgánicos	3

Tabla 4.5 (continuación): Tratamientos aplicados, parámetros y objetivos de cada ensayo.

Tratamiento	Parámetros respuesta	Objetivo del ensayo	Número de ensayos realizados
5-Tratamiento completo: precipitación química- filtración- cloración- adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Sustancias Peligrosas objeto de estudio 	Estudio de la degradación y/o eliminación de las Sustancias Peligrosas presentes	



Figura 4.1: Jar Test para el ensayo de precipitación química.



Figura 4.2: Filtro de arena.

4.3-Ensayos de cloración

4.3.1- Condiciones de operación

Los ensayos de cloración se realizan siguiendo los pasos descritos en la tabla 4.6, donde también aparecen los reactivos utilizados. En todos los casos se ha operado en mezcla perfecta y en ausencia de luz debido a la fotosensibilidad del cloro. El tratamiento 1.a se aplica sobre la muestra de agua denominada Muestra 2 (tabla 4.1) y el 1.b sobre la Muestra 1 de agua de salida de la planta piloto.

Tabla 4.6: Condiciones de operación en el ensayo de cloración. Dosis, tiempos y reactivos utilizados.

Tratamiento	Condiciones de operación
1-Cloración	
1.a	<ul style="list-style-type: none"> • 2-20 mgCl₂/l • 2-90min Reactivos: <ul style="list-style-type: none"> • NaClO (3500mgCl₂/l) • Na₂S₂O₃·5H₂O (18g/l)
1.b	<ul style="list-style-type: none"> • 6-45 mg Cl₂/l • hasta 4h Reactivos: <ul style="list-style-type: none"> • NaClO (3500mgCl₂/l) • Na₂S₂O₃·5H₂O (18g/l)

4.3.2- Resultados de desinfección y cinética de desactivación de *Escherichia coli*

Se han obtenido los resultados en las condiciones del tratamiento 1.a de la tabla 4.6. En la figura 4.3 se muestra la tasa de eliminación de *Escherichia-coli*.

La concentración inicial para cada ensayo está entre $3,2 \cdot 10^6$ - $4,7 \cdot 10^8$ UFC/100ml y los valores obtenidos en el recuento de colonias para cada experimento se muestran en el Anexo VI.

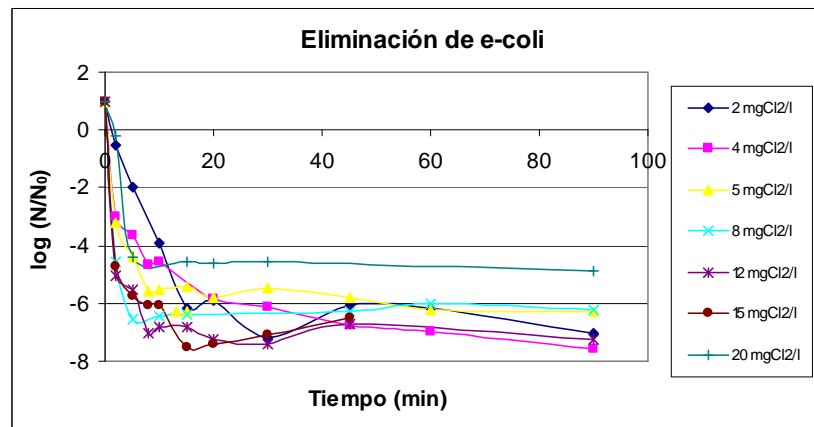


Figura 4.3: Desinfección con diferentes dosis de hipoclorito.

Se observa un comportamiento similar para todas las curvas, con un descenso rápido y respuesta logarítmico-lineal en los primeros 10 minutos y a partir del minuto 20 una región asintótica en la que no se observa variación en la inactivación de microorganismos (Sánchez, 2005).

La primera zona se caracteriza por un rápido descenso en la concentración de cloro que es consumido tanto para oxidar los compuestos presentes como para desinfectar. La

tendencia de la sección final se denomina genéricamente “tailing”. Puede que algunas de las colonias sean más resistentes al desinfectante debido en parte a los sólidos presentes, lo que da lugar en ocasiones a falsos negativos y a una región en la que se puede detectar recrecimiento. De todas maneras, por lo general mayores concentraciones de cloro inicial conllevan un tamaño de partícula menor que pueda resultar protector para los microorganismos (Winward et al, 2008).

El RD 1620/2007 no establece un límite para este parámetro en el caso de reutilización para riego de bosques, zonas verdes y silvicultura. Para el resto de posibles usos, el límite más permisivo es de 10 000 UFC/100 ml, que en la gráfica anterior equivaldría a $\ln(N/N_0) \sim -4$. Se deduce que en este caso se cumple por lo tanto el Real Decreto en un intervalo de 15 minutos, independientemente de la dosis inicial de cloro. Estos resultados concuerdan con lo recogido en el manual de la EPA (EPA, 1999).

Desde el punto de vista químico se observa que el agua utilizada para los ensayos tiene una concentración media de 26mg N-NH₃/l. La dosis de cloro añadida en cualquier caso es menor a la relación Cl₂:N de 5:1 en peso, y el pH entre 6.5 y 8.5. Tal y como se explica en el Anexo II mediante la curva del punto de ruptura, en estas condiciones la reacción entre el cloro y el nitrógeno amoniacal se sitúa en la primera zona donde el cloro reacciona casi instantáneamente con el nitrógeno presente y aparecen las monocloraminas, que también tienen efecto germicida (Qiang y Adams, 2004). Además se produce un efecto sinérgico, porque para dosis y tiempos de contacto similares, la inactivación de E.coli al aplicar la combinación de cloro libre y combinado es mayor que la suma de inactivación debida al cloro libre y a la monocloramina por separado (EPA, 1999).

Estando el ratio Cl₂:N en la primera zona de la curva del punto de ruptura no hay dicloraminas y la presencia de nitrógeno amoniacal consume cloro evitando así la formación de subproductos clorados ya que la reacción entre el amoniaco y el cloro es más rápida que entre el cloro y los precursores de trihalometanos (THMs) (Adams, 2005).

Para determinar la dosis y el tiempo de contacto a partir de los datos anteriores se realiza un estudio estadístico de la influencia de estas variables. La tabla 4.7 representa diferentes zonas denominadas como Z en base a dosis y concentraciones bajas, medias y altas.

Tabla 4.7: División de las dosis y tiempos aplicados en rangos alto, medio y bajo.

		DOSIS (mg Cl ₂ /l)							
		2	4	5	8	12	15	20	
T I E	2	Z1			Z2		Z3		
	5								
	10								
M P O	15	Z4			Z5		Z6		
	20								
	30								
(min)	45	Z7			Z8		Z9		
	60								
	90								

El tiempo de contacto mínimo para la cloración es de 15 minutos, como se ve en la figura 4.3, y coincide con estudios que muestran que las reducciones microbianas más significativas ocurren en los primeros 10-15 minutos de contacto (Rajala-Mustonen et al, 1997). El tiempo recomendado por otros autores es por otro lado de una hora (Lazarova et al, 1999; Verlicchi et al, 2009).

En cualquier rango, la concentración es más influyente que el tiempo. Se consideran las zonas en las que el tiempo y la concentración influyen en el mismo sentido sobre el factor respuesta que es la desaparición de bacterias. Esto ocurre en las zonas 6 y 8, donde una mayor concentración y mayores tiempos de contacto suponen una mayor desinfección. Seleccionando un tiempo de 60 minutos, en la zona de dosis intermedias y tiempos elevados los resultados de los extremos resultan en cualquier caso por debajo del nivel mínimo de desinfección, optándose por la menor dosis y el menor tiempo, que se traducen en menores costes en términos generales.

Se determina por lo tanto que una dosis recomendable es la de aplicar $8 \text{ mgCl}_2/\text{l}$ durante un tiempo de contacto de *60 minutos*.

Por otro lado se ajustan los datos experimentales de la cinética de inactivación de la *Escherichia coli* mediante los modelos:

$$\begin{array}{l} \text{Modelo Chick-Watson (1908):} \\ \text{Modelo Collin-Selleck (1978)} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} \log \frac{N}{N_0} = -k \cdot C^n \cdot t \\ \frac{N}{N_0} = 1 \quad Ct \leq \tau \\ \frac{N}{N_0} = \left(\frac{\tau}{Ct} \right)^n \quad Ct \geq \tau \end{array} \right.$$

Donde N y N_0 son las UFC/100ml en el tiempo t e iniciales respectivamente, k es la constante de inactivación, C es la dosis inicial de desinfectante y n es el denominador coeficiente de dilución.

Modelo de Chick-Watson

Este modelo sólo predice la etapa logarítmico-lineal por lo que se ajustan los primeros 10 minutos de cada experimento. Para la determinación de la cinética de inactivación no se consideran los resultados de la aplicación de $20 \text{ mgCl}_2/\text{l}$ porque su tendencia difiere, debido a los sólidos en suspensión detectados en esa muestra (Bohrerova and Linden, 2006) y a la baja concentración inicial de e-coli, inferior a 10^7 UFC/100ml.

Se representan en la figura 4.4 los datos experimentales y el ajuste lineal donde se observa que al aumentar la dosis, la velocidad de inactivación va aumentando hasta llegar a un punto donde no mejora la desinfección aunque aumente la dosis inicial de

cloro añadido, lo que conlleva a un exceso de cloro que puede dar lugar a la generación de subproductos. El límite corresponde a 8mg Cl₂/l.

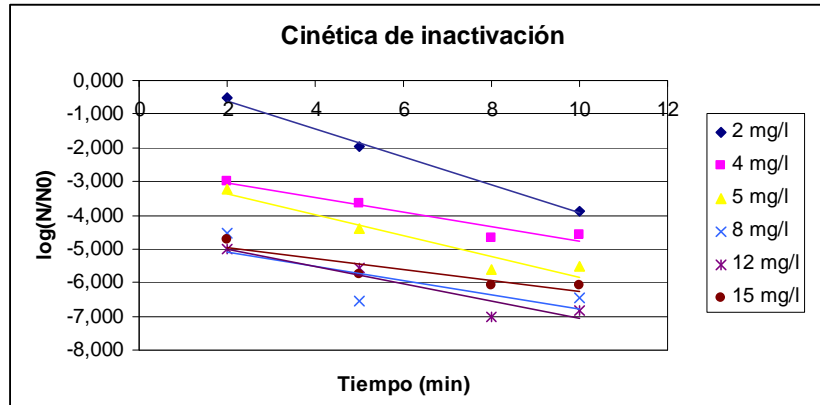


Figura 4.4: Ajuste lineal de datos experimentales de inactivación de E-coli con el tiempo. Modelo teórico de Chick-Watson.

Se realiza también un ajuste no lineal cuyos resultados se muestran en la tabla 4.8

Tabla 4.8: Ajuste no lineal de datos experimentales de inactivación de E-coli con el tiempo. Coeficientes del modelo Chick-Watson.

	n	k	R
UNIDADES	-	(mg/l) ^{-0,7} ·min ⁻¹	-
VALOR	0,7	0,0703	0,76

Los resultados del ajuste no lineal tampoco son precisos. Otros autores se plantean añadir un coeficiente a la expresión que considere el momento inicial de inactivación al entrar en contacto el cloro con los microorganismos (Hassen et al, 2000).

Modelo de Collins-Selleck

Con la dosis determinada anteriormente, 8 mgCl₂/l, se ajusta el modelo de Collins-Selleck que predice el comportamiento de la muerte de microorganismos durante todo el proceso, obteniendo el ajuste que se presenta en la figura 4.5 y la tabla 4.9.

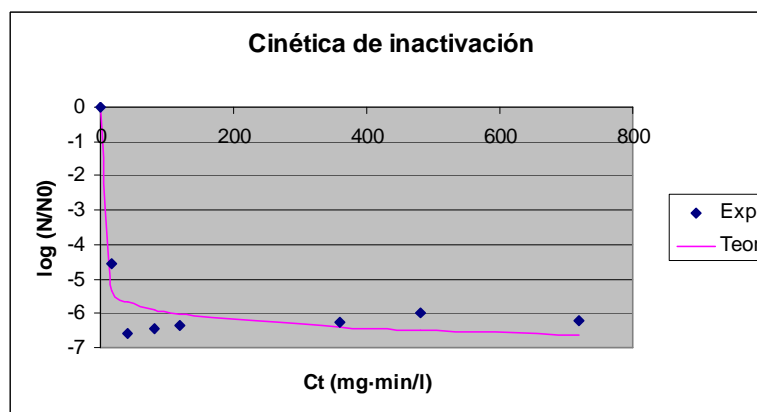


Figura 4.5: Ajuste de datos experimentales de inactivación de E-coli con el tiempo. Modelo teórico de Collin-Selleck.

Tabla 4.9: Ajuste no lineal de datos experimentales de inactivación de E-coli con el tiempo. Coeficientes del modelo de Collin-Selleck.

	n	τ	R ²
UNIDADES	-	mg/l·min	-
VALOR	0,7	$2,22 \cdot 10^{-6}$	0,93

La desviación entre los resultados teóricos y experimentales puede deberse a la presencia de especies de cloro combinado, que hacen que la etapa de desinfección rápida no pueda predecirse con un buen ajuste ya que el cloro residual desaparece relativamente rápido (Selleck et al, 1978). Según Haas (1979) se produce una sobreestimación en el grado de eliminación de bacterias. Tampoco Hassen et al (2000) predicen ajustes muy elevados con este modelo y al igual que con el modelo anterior, predicen mejores resultados con un factor que considere el contacto inicial del cloro con el agua.

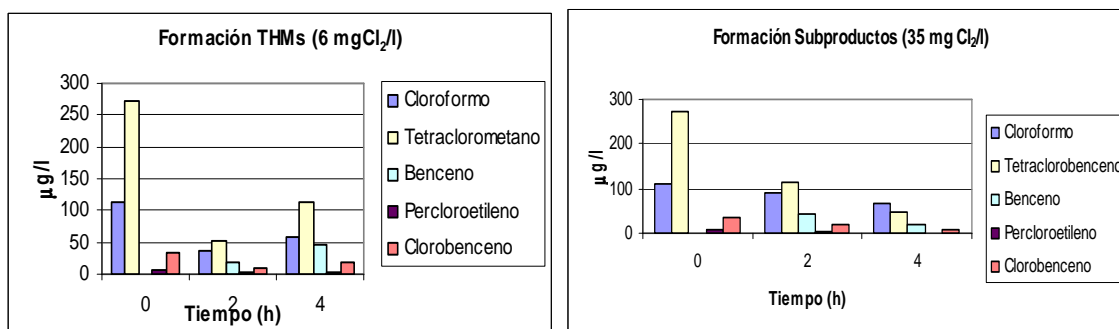
4.3.3- Resultados de la degradación de la materia orgánica y formación de subproductos orgánicos

Se ha trabajado en las condiciones de operación del tratamiento 1.b que figura en la tabla 4.6. No se ha encontrado una relación directa entre la degradación de la materia orgánica presente en el agua y la dosis de cloración utilizada (tabla 4.10) o el tiempo de contacto, coincidiendo este último resultado con otros autores (Huang y Yeh, 1999).

Tabla 4.10: Resultados de concentración de materia orgánica presente en función de la dosis de cloro añadido.

	20mg Cl ₂ /l	25mg Cl ₂ /l	30mg Cl ₂ /l	35mg Cl ₂ /l	40mg Cl ₂ /l	45mg Cl ₂ /l
DQO (mg O ₂ /l)	58	47	41	45	51	62
COT (mg/l)	23	21	22	17	20	20

En cuanto a la generación de subproductos orgánicos las figuras 4.6 y 4.7 muestran los compuestos detectados tras la cloración de la muestra con dosis bajas y altas de cloro respectivamente.



Figuras 4.6 y 4.7: COVs presentes tras la cloración con dosis alta y baja.

En general, un aumento en la dosis de cloración se traduce en una mayor concentración de COVs (Canché, 2007), sólo que los valores de esas concentraciones difieren notablemente en función de las características iniciales de la muestra tomada para el ensayo.

En las figuras 4.6 y 4.7 puede verse una tendencia inversa para ambas dosis. A dosis bajas, con el tiempo la concentración de los compuestos aumenta mientras que a dosis altas disminuye. Este hecho puede deberse a que cuando hay una cantidad de cloro elevada disponible, su consumo al principio es mayor pero con el tiempo van degradándose y volatilizándose los compuestos mientras que a dosis menores es necesario un tiempo de contacto mayor para que el cloro disponible reaccione con todos los compuestos presentes. Este hecho debe considerarse a la hora de determinar el tiempo de residencia del agua en el tanque de cloración.

La presencia de cloro libre en ambos casos, 4 mgCl₂/l y 17 mgCl₂/l respectivamente, indica la posibilidad de seguir reaccionando con la materia presente en el agua. Tal y como se ha demostrado en algunas publicaciones (Koch et al, 1991; EPA, 1999) una dosis residual de 3-4mgCl₂/l provocan un rápido aumento de las concentraciones de THMs y ácidos haloacéticos (AHAs) en las primeras 24 horas en el sistema de distribución; tras ese tiempo y a partir de las 48 horas, el incremento es poco significativo, lo que lleva a regular también la concentración residual de cloro libre presente en el agua si el objetivo es el almacenamiento hasta su utilización.

Por otra parte se muestran las figuras 4.8 y 4.9 donde las dosis de cloro son relativamente bajas. Las concentraciones de subproductos son mucho más elevadas que para estos. Se ha determinado también que se las concentraciones de subproductos son similares para 4mg/l a los 30 minutos y 5mg/l a los 15 minutos que los obtenidos para un mismo tiempo, concluyendo así que a una mayor dosis más rápido se forman los subproductos, como se ha comentado en las figuras anteriores.

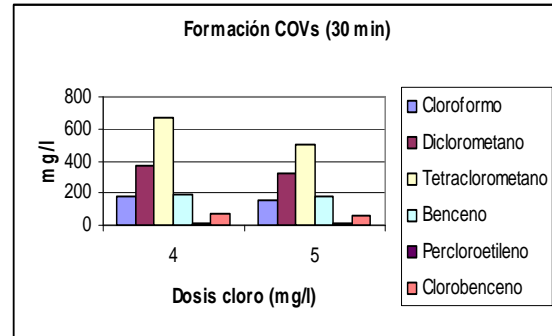
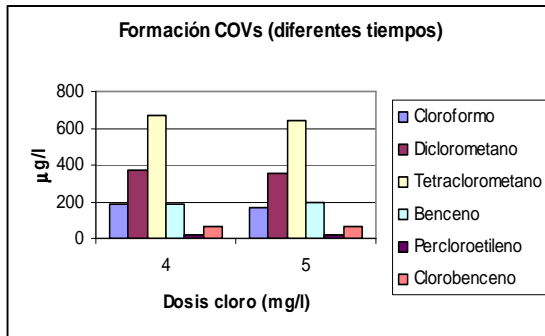


Figura 4.8: Concentraciones de COVs a diferentes tiempos y dosis.

Figura 4.9: Concentraciones de COVs a los 30 min.

4.4-Ensayos de filtración y filtración-cloración

4.4.1- Condiciones de operación

La tabla 4.11 muestra el material y los reactivos utilizados en estos ensayos. Se realiza en primer lugar un ensayo de filtración con filtros de tela y filtro de arena de diferente diámetro de poro. En el tratamiento 2.b se realiza un ensayo filtración por arena seguido de una etapa de cloración. Ambos experimentos se aplican sobre agua de salida de la planta piloto (Muestra 1).

Tabla 4.11: Condiciones de operación en el ensayo de filtración y filtración-cloración. Filtros y dosis utilizados.

Tratamiento	Condiciones de operación
2-Filtración-Cloración	
2.a	<ul style="list-style-type: none"> Filtros de tela: <ul style="list-style-type: none"> 100-150mm 12-25µm 3-4µm <2µm 0,45µm Filtro de arena 1m
2.b	<ul style="list-style-type: none"> Filtros de tela: <ul style="list-style-type: none"> 100-150mm 12-25µm 3-4µm <2µm 0,45µm NaClO : dosis equivalente a la Demanda de Cloro.

Tabla 4.11 (continuación): Condiciones de operación en el ensayo de filtración y filtración-cloración. Filtros y dosis utilizados.

Tratamiento	Condiciones de operación
2.c	<ul style="list-style-type: none"> • Filtro de arena 1m • NaClO : dosis equivalente a la Demanda de Cloro: 49mgCl₂/l <p><i>Reactivos:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • NaClO (3500 mgCl₂/l)

4.4.2- Resultados

En la tabla 4.12 se muestran los resultados obtenidos al filtrar la muestra de agua depurada en la planta por filtros de diferentes diámetros de poro en las condiciones del tratamiento 2.a de la tabla 4.11.

Tabla 4.12: Variación de sólidos en suspensión, turbidez y carbono orgánico disuelto con el diámetro de poro del filtro

	FILTRO						
	inicial	Arena	100-150mm	12-25µm	3-4 µm	<2µm	0.45µm
SS(mg/l)	35	20	36	20	16	8	7,56
Turbidez(NTU)	91	105	61,0	43,9	32,0	26,4	0
COD (mg/l)	28	27	25,2	24,9	25	23,8	22

Como puede observarse, a medida que el diámetro de poro del filtro disminuye los sólidos en suspensión y la turbidez son menores hasta llegar a cumplir a partir de 12-25µm con los límites marcados por la legislación (RD 1620/2007) para usos recreativos y ambientales e incluso algún uso industrial (Anexo I). Para los casos en los que se establece un valor para la turbidez (en los casos anteriores no había límite numérico), sólo se cumple con la legislación en último caso, al filtrar el agua por 0,45µm. En el caso del carbono orgánico disuelto apenas disminuye para filtros más pequeños lo que puede conllevar que muchos de los precursores de trihalometanos no hayan sido eliminados.

En las condiciones mostradas en el tratamiento 2.b, los resultados de la generación de subproductos de cloración al variar los sólidos en suspensión presentes en la muestra de agua de salida de la planta (Muestra 1) se detallan en la tabla 4.13.

El único compuesto formado es el cloroformo y su descenso a medida que se filtra por un filtro con un diámetro menor es notable, lo que se debe a la eliminación de precursores de Trihalometanos durante la filtración (Canché, 2007). Por otra parte la presencia de una concentración elevada de cloro residual genera un aumento muy notable de THMs (Nieminski et al, 1993).

Tabla 4.13: Trihalometanos formados durante la cloración en muestras filtradas previamente por diferentes filtros.

	FILTRO					
	inicial	100-150mm	12-25mm	3-4 mm	<2mm	0.45mm
COV						
Cloroformo	112	248	17,7	15,7	20,1	<5
Bromoformo	<0,5	<5	<5	<5	<5	<5
Bromodichlorometano	<0,5	<5	<5	<5	<5	<5
Dibromoclorometano	<0,5	<5	<5	<5	<5	<5
Cloro total (mg/l)	0,26	46	42,8	45,6	44,6	22,2
Cloro libre (mg/l)	0,23	19,6	26,4	17	17	14,4

Finalmente se ha llevado a cabo un tratamiento conjunto de filtración en arena y cloración en las condiciones establecidas en la tabla 4.11, tratamiento 2.c. Los resultados se muestran en la tabla 4.14.

Tabla 4.14: Resultados del ensayo filtración. Parámetros físico-químicos.

	Inicial	Filtración-Cloración
pH	8,81(20,3°C)	8,81(23,8°C)
Conductividad(μS/cm)	806	1127
Turbidez(NTU)	91	107
DQO(mg/L)	60	44
SS(mg/L)	35	14
COD(mg/L)	29	24
COV (μg/l)		
Cloroformo	4,1	43,7
Bromoformo	<5	18
Bromodichlorometano	<5	12,3
Dibromoclorometano	<5	12,2
Clorobenceno	-	18
1,3-diclorobenceno	-	11,3
Tetraclorometano	-	64,9
Diclorometano	-	45,2
N-NH₃ (mg/l)	27,1	17,2
C_T (mg/l)	0,09	34,8
C_L (mg/l)	0,07	13

Al realizar el ensayo conjunto se observa un aumento de la turbidez después de la cloración, que coincide con otros estudios (Bayo et al, 2009; Friedler et al, 2008).

Después de añadir cloro, la concentración de N-NH₃ baja al reaccionar con el cloro presente, quedando al final una concentración de cloro libre muy elevada, indicio de un exceso de cloro añadido. El ligero descenso en la concentración de COD durante la etapa de filtración en arena (tabla 4.14) tiene como resultado una elevada concentración de COVs.

Los COVs formados, en concreto el cloroformo, el tetraclorometano y el diclorometano aparecen en concentraciones muy elevadas, superiores a las marcadas en las NCAs (2.5, 12 y 20 µg/l respectivamente).

4.5-Ensayos de precipitación química-cloración

4.5.1- Condiciones de operación

La precipitación química consiste en una serie de etapas de coagulación, floculación y decantación. Las dos primeras se llevan a cabo en un Jar Test (figura 4.1). Las velocidades y tiempos de cada etapa se detallan en la tabla 4.15.

Tabla 4.15: Velocidades de agitación y tiempos del ensayo de precipitación química.

ETAPA	AGITACIÓN (rpm)	TIEMPO (min)
Coagulación	200	3
Floculación	40	15
Decantación	-	>30

La tabla 4.16 muestra las condiciones de operación de los ensayos, que se han realizado sobre la que se ha denominado Muestra 1 (tabla 4.1), es decir, agua de salida de la planta piloto.

Tabla 4.16: Condiciones de operación en el ensayo de precipitación química-cloración. Dosis utilizadas.

Tratamiento	Condiciones de operación
3- Precipitación química	
3.a	<ul style="list-style-type: none"> pH 8-12 50-200 mg/l Fe Cl₃ (Lázaro, 2008) Reactivos: <ul style="list-style-type: none"> FeCl₃(10g/l)
3.b	pH:8 100mgFeCl ₃ /l Dosis cloro equivalente a la DC Reactivos: <ul style="list-style-type: none"> FeCl₃(10g/l) NaClO (3500mgCl₂/l)

4.5.2- Resultados de los parámetros físico-químicos

Se realizan unos primeros ensayos en las condiciones del tratamiento 3.a de la tabla 4.16 a diferentes pH y dosis de coagulante con el fin de establecer el óptimo para esta agua. En las tablas 4.17 y la figura 4.18 se detallan los resultados de los parámetros a diferentes pH y dosis de cloruro de hierro.

Tabla 4.17: Resultados de parámetros físico-químicos. Variación del pH. 100mg FeCl₃/l

PARÁMETRO	Inicial	pH=8	pH=10	pH=12
pH	7,9(20,3°C)	7,9(20,3°C)	10,5(20,6°C)	11,9(20,3°C)
Conductividad (µS/cm)	403	441	494	1737
Turbidez (NTU)	33,8	8,5	20,2	230,0
DQO (mg/l)	24	15	7	13
SS (mg/l)	6	1	4	34
COT (mg/l)	13,25	11,8	12	9,7
V ₃₀ (ml/l)	-	22,5	18	30

Tabla 4.18: Resultados de parámetros físico-químicos. Variación de la concentración de cloruro de hierro. pH=8.

PARÁMETRO	Inicial	10 mgFeCl ₃ /l	50 mgFeCl ₃ /l	100 mg FeCl ₃ /l	150mgFeCl ₃ /l	200mgFeCl ₃ /l
pH	7,87(17°C)	7,87(17°C)	7,87(17°C)	7,87(17°C)	7,87(17°C)	7,87(17°C)
pH después de la etapa	-	7,58(25°C)	7,13(25°C)	6,47(25°C)	3,84(25°C)	3,36(25°C)
Conductividad (mS/cm)	406	409	426	437	475	534
Turbidez (NTU)	15,1	22	23,8	2,4	66	106
DQO (mg/l)	62	34	29	18	27	23
SS (mg/l)	6	7	4	3	7	12
COT (mg/l)	13,25	13,62	16,4	11,6	10,9	12,7
Cl ⁻ (cal 200ppm)	68,8112	59,9249	69,4341	88,5692	108,2445	130,6012
V ₃₀ (ml/l)	-	0	5	6,5	12,5	5

Se selecciona pH=8 por los siguientes motivos:

- El agua obtenida es la de menor turbidez (tabla 4.17).
- Se trabaja a un pH que el agua ya tiene de por sí.
- Al no haber adición de reactivo para ajustar el pH no se incrementa la turbidez debida a la cal.
- Supone un menor coste del tratamiento al utilizar un reactivo menos.

Al analizar los resultados a diferentes dosis de coagulante, se puede decir que parámetros como la DQO, la turbidez y el hierro libre disminuyen a medida que aumenta la concentración de FeCl₃ adicionado hasta llegar a un mínimo a partir el cual vuelve a aumentar el valor de estas variables. El efecto es especialmente notable en la turbidez. Esto es debido a que el coagulante está en exceso. Cabe destacar también que el pH alcanzado con dosis superiores a 100 mg FeCl₃/l es bastante bajo (tabla 4.19) al no tamponar la muestra por lo que se requiere un tratamiento posterior para volver a las condiciones de operación anteriores.

Tabla 4.19: pH antes y después del tratamiento precipitación química.

PARÁMETRO	Inicial	10 mgFeCl ₃ /l	50 mgFeCl ₃ /l	100 mg FeCl ₃ /l	150mgFeCl ₃ /l	200mgFeCl ₃ /l
pH	7,87(17°C)	7,87(17°C)	7,87(17°C)	7,87(17°C)	7,87(17°C)	7,87(17°C)
pH después de la etapa	-	7,58(25°C)	7,13(25°C)	6,47(25°C)	3,84(25°C)	3,36(25°C)

La tabla 4.20 muestra los resultados obtenidos en los ensayos del tratamiento consistente en la etapa de precipitación química y la etapa de cloración (tratamiento 3.b de la tabla 4.16).

Tabla 4.20 Resultados de parámetros físico-químicos. Ensayo de precipitación química -cloración. pH=8; 100mg FeCl₃/l

PARÁMETRO	Inicial	Precipitación química	Precipitación química-Cloración
pH	8,81(20,3°C)	8,04(24,1°C)	8,58 (22,8°C)
Conductividad(μS/cm)	806	901	1228
Turbidez(NTU)	91	12,09	8,39
SS(mg/L)	35	1	2

Todos los parámetros analizados en la tabla anterior disminuyen notablemente durante la etapa de coagulación-floculación, lo que proporciona un agua que al clorar cumple con los límites establecidos en el RD 1620/2007 para la reutilización en la mayoría de los ámbitos, aunque no en los apartados más restrictivos donde el límite para la turbidez es de 2 NTU, como es el caso del uso urbano residencial o la recarga de acuíferos por inyección directa (Anexo I).

4.5.3- Resultados de degradación de materia orgánica y formación de subproductos orgánicos

En la aplicación del mismo tratamiento descrito en el apartado anterior se miden parámetros como DQO, COT y COVs generados.

La tabla 4.21 muestra que en la primera etapa se reduce ligeramente la concentración de materia orgánica. Por otra parte la concentración de subproductos de cloración es elevada, especialmente el tetraclorometano y el bromoformo, debido a la concentración elevada de cloro añadida demostrando que no se han eliminado la mayoría de los precursores.

Tabla 4.21: Resultados de degradación de materia orgánica y subproductos orgánicos en el tratamiento de precipitación química y cloración.

PARÁMETRO	Inicial	Precipitación química	Precipitación química - cloración
DQO(mg/L)	33	33	40
COT(mg/L)	22	16	16
COV (mg/l)			
Cloroformo	4,1	3,4	12,2
Bromoformo	<5	<5	17,3
Bromodichlorometano	<5	<5	5,2
Dibromoclorometano	<5	<5	11
Tetraclorometano	-	-	20,3
N-NH ₃ (mg/l)	27,1	25,3	23
Cloro total (mg/l)	0,09	1,8	44,8
Cloro libre(mg/l)	0,07	1,4	22,6

El nitrógeno amoniacal disminuye ligeramente pero la cantidad residual de cloro libre es muy elevada. Será necesario un tratamiento de dechloración o unos tiempos de contacto muy altos para llegar a una concentración de cloro residual permitida.

4.6- Ensayo de adsorción

4.6.1- Condiciones de operación

La tabla 4.22 muestra las condiciones en las que se ha realizado el ensayo de adsorción con carbón activo en polvo. Se aplica el tratamiento sobre agua de salida de la planta piloto sin fortificar (Muestra 1).

Tabla 4.22: Condiciones de operación en el ensayo de adsorción. Dosis y tiempo utilizados.

Tratamiento	Condiciones de operación
<i>4-Adsorción-cloración</i>	40rpm-30min (Miguel, 2010) <ul style="list-style-type: none"> • Carbón activo (10mg/l) • NaClO: dosis equivalente a la DC Reactivos: <ul style="list-style-type: none"> • Carbón activo en polvo (PAC) • NaClO (3500mgCl₂/l)

4.6.2- Resultados

Los resultados obtenidos al aplicar carbón activo en polvo a una muestra de agua se ven en la tabla 4.23:

Tabla 4.23: Resultados de adsorción de Cloroformo con carbón activo.

PARÁMETRO	Inicial	Carbón activo
Cloroformo($\mu\text{g/l}$)	4,1	3

El cloroformo que aparece en la muestra de agua inicial, a la salida de la planta piloto, es adsorbido por el carbón activo en un 25%.

4.7- Tratamiento completo

4.7.1- Condiciones de operación

La figura 4.10 representa un esquema de las diferentes etapas que componen el tratamiento completo de regeneración aplicado. La muestra de agua sobre la que se aplica el proceso está fortificada con las Sustancias Peligrosas objeto de estudio (Muestra 3 de la tabla 4.1).

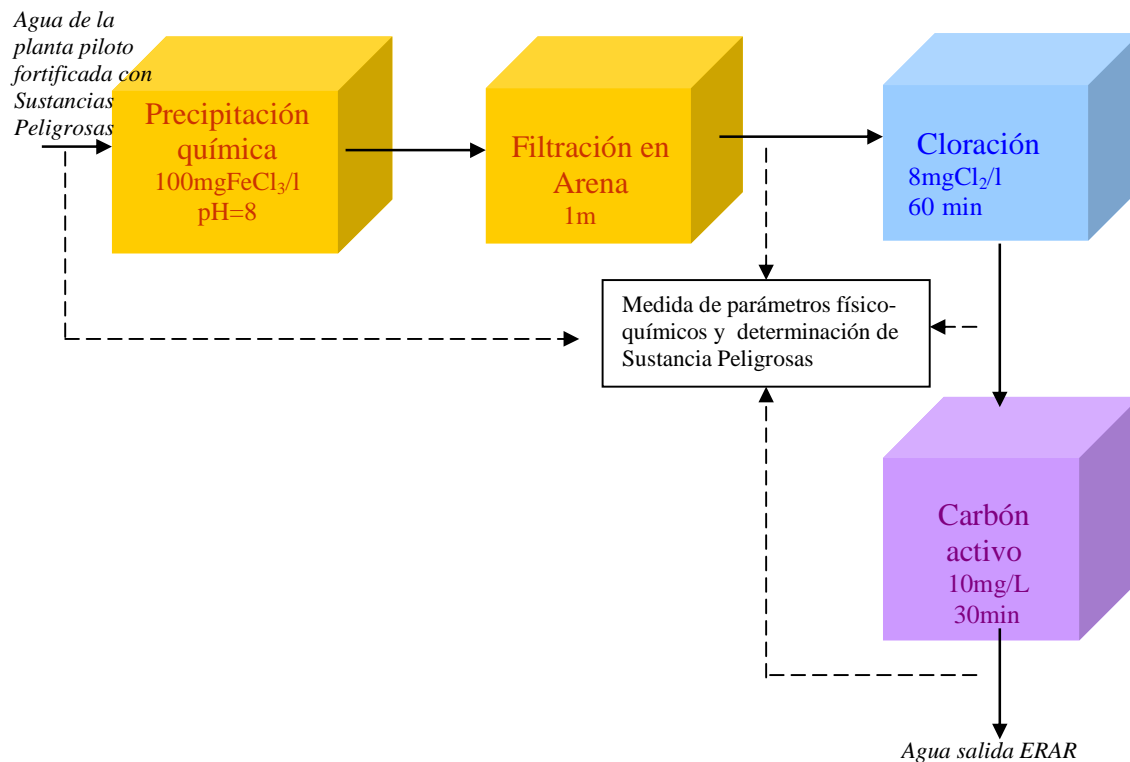


Figura 4.10: Esquema del tratamiento completo. Puntos de determinación de parámetros.

4.7.2- Resultados de parámetros físico-químicos y microbiológicos

Los resultados en cuanto a parámetros físico-químicos son los que se detallan en la tabla 4.24, siendo las características iniciales del agua las mostradas en la tabla 4.4.

Tabla 4.24: Resultados de parámetros físico-químicos tras la aplicación del tratamiento de regeneración.

	Precipitación química-filtración	Precipitación química-filtración-cloración	Tratamiento completo
pH	8,54(21,8°C)	8,64 (21,7°C)	8,29(21°C)
Conductividad(μS/cm)	301	370	373
Turbidez(NTU)	10	9	24
DQO(mg/L)	219	215	215
SS(mg/L)	2	2	2
COD(mg/L)	56	53	53
N-NH₃ (mg/l)	-	16	20
Cloro Total (mg/l)	-	11	8
Cloro Libre (mg/l)	-	2	1
Toxicidad (%inhib)	6	13	12

La materia orgánica presente en la muestra disminuye ligeramente sobre todo en la etapa de precipitación química, siendo aun así el valor final elevado tanto en el caso de la DQO como del COD. La mayoría de los sólidos en suspensión y turbidez también se reducen durante el tratamiento de coagulación-floculación-decantación y filtración, aunque este último parámetro sufre un ligero aumento en las dos etapas siguientes y coincide con otros estudios comentados en apartados anteriores (apartado 4.4). Se observa la formación de cloraminas con el aumento del cloro total o que el carbón activo adsorbe ligeramente el cloro. También disminuye la concentración de cloro libre.

Los valores de toxicidad obtenidos se encuentran por debajo de los valores que cabría esperar al tratarse de plaguicidas y de tratamiento de cloración aunque se han encontrado referencias donde la toxicidad disminuye en muestras cloradas con el aumento del nitrógeno amoniacal (Bayo et al, 2009).

En otros trabajos no se ha encontrado correlación entre la turbidez, la materia orgánica disuelta y la generación de toxicidad (Abdullah et al, 2003) al igual que en estos ensayos.

En cuanto a la *Escherichia coli*, se ha determinado ausencia en 100ml de muestra al final del tratamiento, con una dosis no muy elevada de cloro y considerando que mientras haya cloro residual en la disolución no habrá problemas de recrecimiento.

4.7.3- Resultados de eliminación de Sustancias Peligrosas

En la tabla 4.25 se muestran las concentraciones de COVs determinados a lo largo del tratamiento de regeneración tras cada etapa partiendo de unas condiciones iniciales determinadas en la tabla 4.4.

Tabla 4.25: Concentración de THMs en las diferentes etapas del proceso

COV (mg/l)	Precipitación química-filtración	Precipitación química-filtración-cloración	Tratamiento completo
Cloroformo	<5	<5	<5
Bromoformo	<5	<5	<5
Bromodichlorometano	<5	<5	<5
Dibromoclorometano	<5	<5	<5

Además se ha encontrado diclorometano en concentraciones significativas a lo largo de todo el tratamiento (50µg/l inicialmente y 74µg/l al final de las etapas).

Pese a la fortificación de cloroformo la concentración inicial medida no es muy alta, debido principalmente a la elevada volatilidad del compuesto que ha llevado a que parte de la dosis adicionada para fortificar la muestra se haya perdido a lo largo del tratamiento, y no se puede asegurar que haya sido por las técnicas aplicadas.

La ausencia de compuestos bromados indica que no hay bromuro a lo largo de todo el ensayo.

Para los plaguicidas y el nonilfenol se calculan los porcentajes de eliminación a partir de la ecuación 5.1. Se determina primero la eliminación en cada etapa y posteriormente se calculan los porcentajes de eliminación globales del tratamiento.

$$\% \text{ Eliminación} = \left[\frac{C_{\text{inicial conta min ante}} - C_{\text{etapa}_i \text{ conta min ante}}}{C_{\text{inicial conta min ante}}} \right] * 100 \quad [5.1]$$

En la figura 4.11 se muestran los porcentajes de eliminación de plaguicidas y nonilfenoles de las etapas de filtración química-filtración.

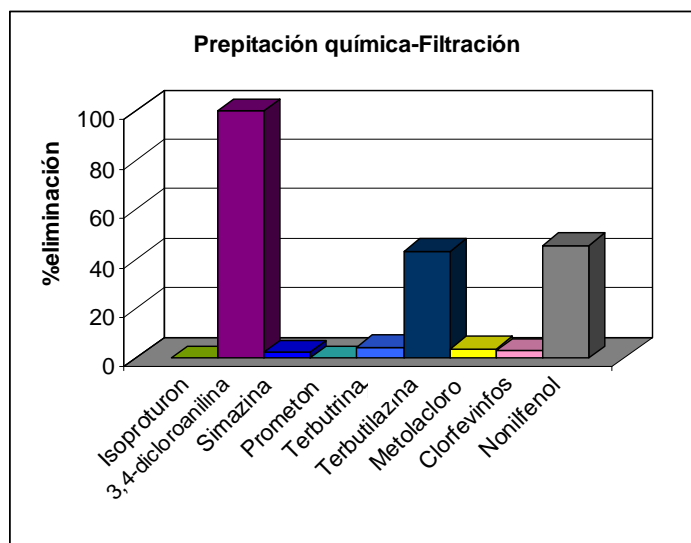


Figura 4.11: Eliminación de plaguicidas y nonilfenol en las etapas de precipitación química-filtración.

Se observa que sólo la 3,4-dicloroanilina se degrada al 100%. La terbutilazina y el nonilfenol se eliminan en estas primeras etapas en aproximadamente un 40 % y el resto de plaguicidas apenas se eliminan, siendo todos los porcentajes inferiores al 5%.

Los plaguicidas sufren una mayor degradación en la etapa de cloración (figura 4.12), siendo en algunos casos superior al 50% como ocurre para el prometón, la terbutilazina, el metolacloro o el clorfenvinfos. Cabe mencionar que plaguicidas de la misma familia como la terbutilazina y la terbutrina tienen comportamientos similares. No ocurre lo mismo con el clorfenvinfos y el clorpirifos, que difieren más es sus respuestas ante el agente oxidante.

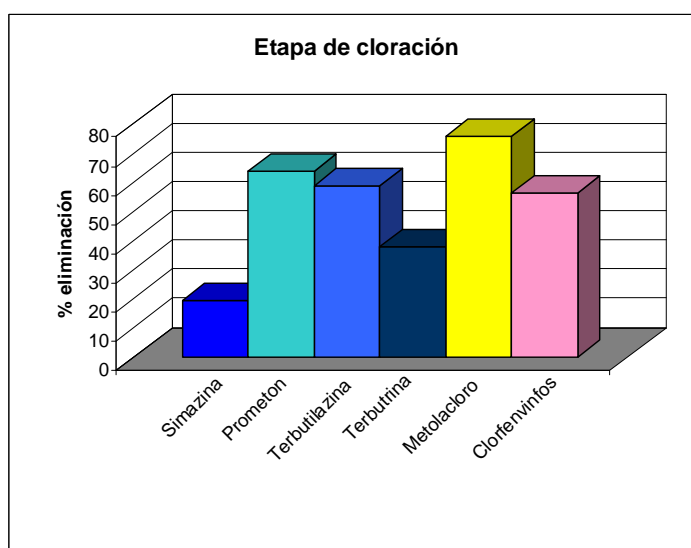


Figura 4.12: Eliminación de plaguicidas en la etapa de cloración.

Si se considera el proceso que engloba la precipitación química, la filtración y la cloración y se muestran los resultados de la eliminación de compuestos en la figura 4.13. Este es el tratamiento que se aplica frecuentemente en la regeneración de aguas residuales. Como puede observarse no se tiene una eliminación total más que para la 3,4-dicloroanilina. El resto de plaguicidas y el nonilfenol se eliminan en un intervalo muy amplio, siendo la simazina la menos degradada y el clorpirifos el plaguicida que se elimina por encima de un 75%.

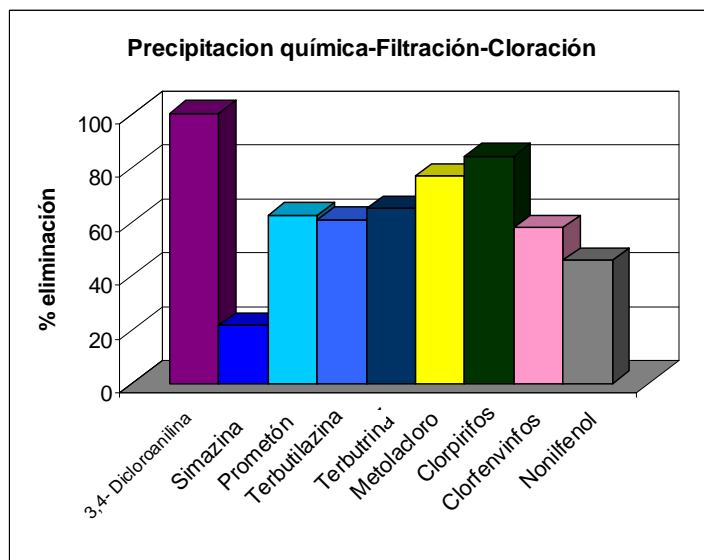


Figura 4.13: Eliminación de plaguicidas al final del tratamiento precipitación química-filtración-cloración.

El carbón activo adsorbe la totalidad del isoproturon, la simazina, el prometón y el clorpirifos presentes y también se obtiene un porcentaje elevado de eliminación para el nonilfenol (80%). Estos valores se observan en la figura 4.14. También se observa en esta figura el comportamiento similar de la terbutilazina y la terbutrina.

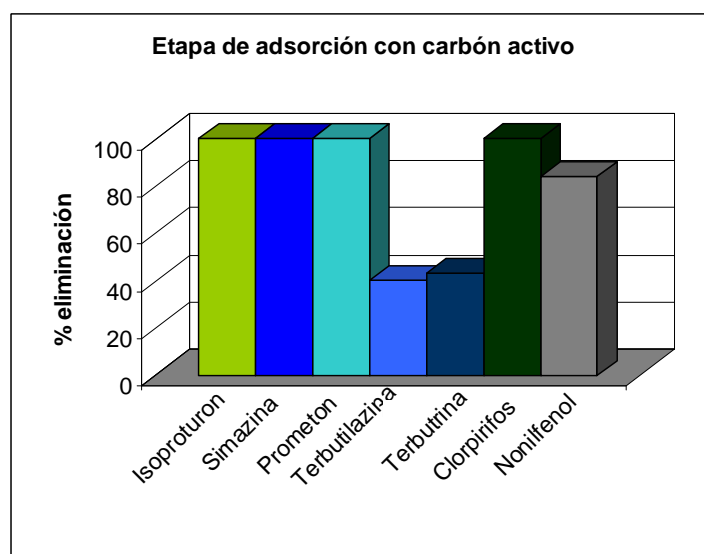


Figura 4.14: Eliminación de plaguicidas al final del tratamiento precipitación química-filtración-cloración.

Si se considera el proceso global (figura 4.15) se observa una eliminación del 100% para la mayoría de los plaguicidas estudiados así como un 80% de eliminación para el nonilfenol. En general todas las sustancias peligrosas estudiadas se eliminan por encima de un 50%.

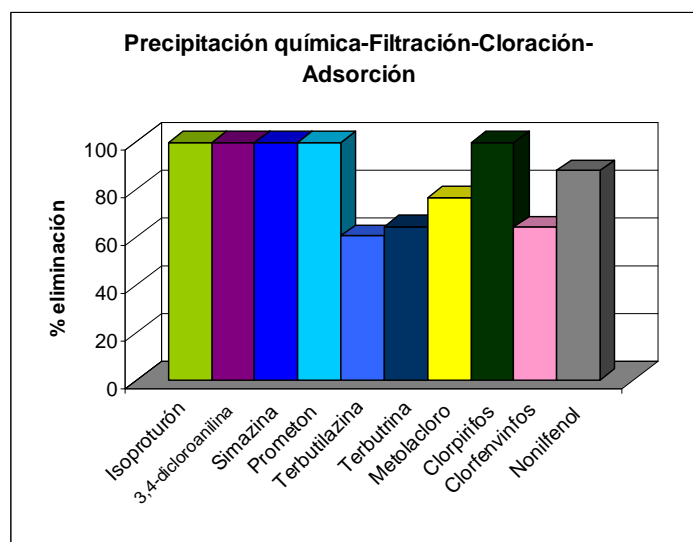


Figura 4.15: Eliminación de plaguicidas al tras el tratamiento precipitación química-filtración-cloración-adsorción.

En base a lo mostrado en las figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 se determina que la etapa de precipitación química y filtración no es suficiente para obtener unos porcentajes elevados de eliminación de las Sustancias Peligrosas objeto de estudio. La adición de la etapa de cloración degrada parcialmente algunos de los plaguicidas pero en ningún caso superan el 80% de eliminación salvo para la 3,4-dicloroanilina. Es precisa una etapa de adsorción con carbón activo para la eliminación completa de muchas de las sustancias considerando que es la etapa más efectiva del tratamiento a estos efectos.

4.6.4- Costes

A continuación se muestran los precios de los reactivos que se utilizarían en el proceso completo de regeneración para 1m^3 de agua tratada (tabla 4.26):

Tabla 4.26: Precio de los reactivos (Sharlau)

REACTIVO	PRECIO
Hipoclorito sódico (15%)	0,03 €/kg
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	0,15 €/kg
Carbón activo	1,26 €/kg

- Hipoclorito sódico: $8\text{mgCl}_2/\text{l}$

$$8\text{gCl}_2 \cdot \frac{PM(\text{NaClO})}{PM(\text{Cl}_2)} = 8,4\text{g NaClO puro}$$

$$8,4\text{g} / 0,15 = 56\text{g hipoclorito comercial}$$

$$0,056\text{kg} \cdot 0,03\text{€}/\text{kg} = 1,68 \cdot 10^{-3}\text{€}/\text{m}^3 \text{tratado}$$

- Cloruro de hierro (III): $166\text{mgFeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{l}$

$$0,166 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,15 \frac{\text{€}}{\text{kg}} = 0,025\text{€}/\text{m}^3 \text{tratado}$$

- Carbón activo: $10\text{mg}/\text{l}$

$$0,01 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 1,26 \frac{\text{€}}{\text{kg}} = 0,013\text{€}/\text{m}^3 \text{tratado}$$

El coste total que supondría la adición de estos reactivos es de $0,039\text{€}/\text{m}^3$ de agua tratada, dividido en:

Hipoclorito:	4% del coste total
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	63% del coste total
Carbón activo:	33% del coste total

Según lo anterior, el principal gasto en reactivos corresponde al cloruro de hierro con un 63% del coste total en reactivos. Es un reactivo relativamente barato que se utiliza en las primeras etapas del tratamiento (donde la carga contaminante es mayor) y por ello se consume mayor cantidad.

Por otra parte, puede verse que el coste en hipoclorito es el menor de todos ellos. Ésta es la razón de que esté tan extendida su utilización como desinfectante además de la ventaja inherente de que el cloro residual es un indicador de ausencia de elementos patógenos.

Por último, el carbón activo representa el 33% del coste en reactivos. Se trata de un tratamiento adicional que no está demasiado extendido en la práctica. Esto se debe a que el coste se incrementa en un 49% respecto al coste de hipoclorito y cloruro férrico. Además se debe tener en cuenta el coste posterior que supone el tratamiento que al que debe someterse el carbón activo, ya que los compuestos adsorbidos no han sido eliminados sino transferidos al seno del carbón.

5- CONCLUSIONES

Con respecto al estudio bibliográfico, las aguas de salida de EDARs contienen:

- Valores elevados de DQO, SS y turbidez.
- Valores de parámetros físico-químicos muy variables en función del tipo de tratamiento de depuración aplicado.
- En general concentración elevada de microorganismos. Bacterias de origen fecal como *Escherichia coli* o *Enterococcus faecalis* así como *clostridium*, *salmonella* y *pseudomona aeruginosa* se detectan con frecuencia. No se ha detectado *legionella* en ningún caso.
- Contaminación inorgánica debida a metales como plomo, mercurio, cobre, cadmio, cromo, zinc, arsénico, hierro manganeso y níquel. También se miden aniones como sulfatos, nitratos, nitritos, cloruros o cianuros.
- Contaminación orgánica: Sustancias consideradas peligrosas según la legislación vigente, principalmente productos farmacéuticos, de higiene personal y plaguicidas y sustancias no peligrosas.

Tras caracterizar el agua de salida de una EDAR de la zona de Navarra:

- La muestra de salida de la EDAR contiene elevada concentración de sólidos en suspensión, que impide su reutilización sin previo tratamiento para muchos de los usos establecidos en el RD 1620/2007.
- Los valores de contaminación microbiológica detectados se encuentran dentro de lo esperado para este tipo de aguas. Se detectan *escherichia coli*, *enterococcus faecalis*, *pseudomonas aeruginosa*, *staphylococcus aureus* y *clostridium perfringens*. No se detecta *salmonella* ni *legionella*.
- No se detectan PCBs, PAHs o compuestos organoclorados.
- No se detectan detergentes catiónicos, ni presencia elevada de nonilfenolenoles y alcoholes polietoxilados. La ausencia de estos dos últimos compuestos es indicador de buena depuración.
- Se detectan distintas familias de alcoholes polipropoxilados como posibles antiespumantes.
- Se detectan LAS (detergentes alquilbencenos sulfonados) de uso doméstico en pequeñas concentraciones.
- Se detectan cloroformo, nonilfenol technical, prometón, isoproturón y terbutilazina.
- Se caracteriza el agua de salida de una planta piloto de lodos activados en el laboratorio y se verifica que los valores de parámetros físico químicos analizados en la muestra de salida de la planta piloto permiten considerar esta agua apta para la aplicación de los tratamientos de regeneración a escala de laboratorio.
- Se detectan *escherichia coli*, *enterococcus faecalis*, *pseudomonas aeruginosa* *staphylococcus aureus*.
- Se detecta cloroformo.

Con respecto a los tratamientos de regeneración aplicados:

- Una dosis de cloro de 8mg Cl₂/l y un tiempo de contacto de 60 minutos permite una desinfección total y mantiene una dosis residual de cloro que evita el recrecimiento bacteriano.
- La presencia de nitrógeno amoniacal da lugar a la formación de cloraminas, que tienen efecto germicida.
- Al ajustar la cinética de inactivación con dos modelos frecuentemente empleados las regresiones obtenidas no son muy elevadas, debido a las suposiciones iniciales consideradas.
- A menor dosis de reactivo, menor generación de THMs. La generación de estos subproductos se ve afectada por la dosis inicial, la cantidad de materia en suspensión y el tiempo de contacto del cloro.
- No se encuentra relación entre la oxidación de la materia orgánica y la dosis de cloro aplicada.
- La filtración mejora el proceso de regeneración al eliminar sólidos en suspensión y disminuir la turbidez lo que conlleva la reducción de THMs formados.
- La precipitación química también mejora el proceso de cloración al eliminar materia en suspensión.
- El carbón activo adsorbe en un 25% el cloroformo presente en la muestra.
- Al aplicar el tratamiento completo, consistente en las etapas de precipitación química, filtración, cloración y adsorción, se consigue reducir la materia orgánica y la turbidez así como una desinfección total al final del tratamiento, partiendo de una concentración aproximada de 10⁸ UFC/100ml.
- La toxicidad de esta muestra de agua no es elevada a pesar de la adición de cloro, debido a la presencia de nitrógeno amoniacal.

Con respecto a la eliminación de Sustancias Peligrosas

- Las etapas precipitación química-filtración no consiguen unos porcentajes elevados de eliminación. Sólo se consigue una degradación total de la 3,4-dicloroanilina y del cloroformo, siendo eliminados el resto de plaguicidas en porcentajes menores al 5%.
- Sumando la etapa de cloración a las anteriores se consigue eliminar parcialmente algunos de los plaguicidas pero en ningún caso superan el 80% de eliminación salvo para la 3,4-dicloroanilina.
- La etapa de adsorción con carbón activo es necesaria para la eliminación completa de muchas de las sustancias siendo la etapa más efectiva del tratamiento a estos efectos.
- El coste que supone el tratamiento de regeneración convencional, que no incluye una etapa de adsorción, es de 0,03€/m³. El carbón activo supone un coste adicional de casi el 50% por m³ tratado.

6-BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Abdullah, M.; Yew, C.H.; Ramli, M.S. *Formation, modeling and validation of trihalomethanes (THM) in Malaysian drinking water: a case study in the districts of Tampin, Negeri Sembilan and SabaK Bernam, Selangor, Malaysia*. Water Research, 2003. Volume 37, 4637-4644.
- ❖ Adams, C. *Trihalomethane and haloacetic acid disinfection by-products in full-scale drinking water systems*. Journal of Environmental Energy, 2005. ASCE 131, 526-534.
- ❖ *Agencia Europea para la Seguridad y la Salud en el Trabajo*
- ❖ Aguirre, P. *Regeneración de Agua para Riego Agrícola. Tesina de especialidad. Proyecto de demostración en la EDAR de Mataró*. Universidad Politécnica de Cataluña, 2001.
- ❖ Amiri, F.; Mesquita, M.M.F.; Andrews, S.A. *Disinfection effectiveness of organic chloramines, investigating the effect of pH*. Water Research, 2010. Vol, 44. 845-853.
- ❖ Avinash, M. K.; Pravin, D. N.; Oza, G.H.; Shankar, H.S. *Treatment of municipal wastewater using laterite-based constructed soil filter*. Ecological Engineering, 2009. Volume 35, 1051-1061.
- ❖ Barco, M.; Planas, C.; Palacios, O.; Ventura, F.; Rivera, J. and Caixach, J. *Simultaneous Quantitative Analysis of Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants in Water by Electrospray Ionization Mass Spectrometry with Flow Injection Analysis*. Anal. Chem. 2003. Volume 75, 5129-5136.
- ❖ Bayo, J.; Angosto, J.M.; Gómez-López, M.D. *Ecotoxicological screening of reclaimed disinfected wastewater by Vibrio fishceri bioassay after a chlorination-dechlorination process*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 166-171
- ❖ Beltrán F.J., González M., y García-Araya J.F. *Formación de THMs en la cloración de sustancias húmicas. Efectos del ozono y del dióxido de cloro*. Ingeniería Química, 1991. Vol. 23, 217 - 223.
- ❖ Blatchley III, E. R.; Hunt, B. A; Duggiarala, R. ; Thompson, J. E. ; Zhao, J. ;Halaby, T. ; Cowger, R.L.; Straub, C. M; Alleman, J. E. *Effects of disinfectants on wastewater effluent toxicity*. Water Research, 1997. Volume 31, 1581-1588.
- ❖ Bohrerova, Z.; Linden, K.G. *Ultraviolet and chlorine disinfection of Mycobacterium in wastewater: effect of aggregation*. Water Environmental Research, 2006. Volume 78, 565-571.
- ❖ Bougeard, C. M. M.; Goslan, E. H. ; Jefferson, B. J; Parsons, S. A. *Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine*. Water Research, 2009. Volume 44, 729-740.
- ❖ Bourrouet, A.; García, J.; Mujeriego, R.; Peñuelas, G. *Faecal bacteria and bacteriophage inactivation in a full-scale UV disinfection system used for wastewater reclamation*. Water Science and Technology, 2001. Vol. 43, 187-194.
- ❖ Bueno, J.L.; Sastre, H.; Lavin, A.G. *Contaminación e ingeniería ambiental: Contaminación de las aguas*. Oviedo, 1997. F.I.C.Y.T. ISBN 84-923131-2-9.
- ❖ Bueso, I. *Inactivación bacteriana y vírica durante la regeneración de agua*. Tesina Universidad Politécnica de Catalunya, 2004.
- ❖ *California Wastewater Reclamation Criteria*. California Code of Regulations, 2001. Title 22, Division 4, Chapter 3
- ❖ Canché, J.A. *Estudio de la aplicación de tecnologías de oxidación avanzada basadas en dióxido de titanio, peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta como complemento a la cloración en tratamientos de potabilización de aguas naturales*. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2007.
- ❖ Cao, N.; Yang, M.; Zhang, Y.; Hu, J.; Ike, M.; Hirotsuji, J.; Matsui, H.; Inoue, D.; Sei, K. *Evaluation of wastewater reclamation technologies base don in vitro and in vivo bioassays*. Science of the total environment, 2009. 1588-1597.

- ❖ Chi-Wang, L.; Benjamin, M.M.; Korshin, G.V. *Use of UV spectroscopy to characterize the reaction between NOM and free chlorine*. Environmental Science & Technology, 2000. Vol. 34, 2570 – 2575.
- ❖ Cirelli, G.L.; Consoli, S.; Di Grande, V. *Long- term storage of reclaimed water: the case studies in Sicily (Italy)*. Desalination, 2008. Volume 218, 62-73.
- ❖ Collins, H.F.; Selleck, R.F.; White, G.C. *Problems in obtaining adequate sewage disinfection*. Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE, SAS,1971.
- ❖ Davis, M.; Cornwell, D. *Introduction to Environmental Engineering*. Ed. Mc Graw Hill: New York, 1991. 720-725.
- ❖ *Directiva 82/243/CEE* del Consejo, de 31 de marzo de 1982, referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros relativas a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensoactivos aniónicos.
- ❖ *Directiva 2006/11/CE* del parlamento europeo y del consejo de 15 de febrero de 2006 relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad
- ❖ *Directiva 2006/118/CE* del parlamento europeo y del consejo de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro
- ❖ *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
- ❖ *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*.
- ❖ Drakopoulou, S., Terzakis, s., Fountoulakis, M.S., Mantzavinou, D., Manios, T. *Ultrasound-induced inactivation of gram-negative and gram-positive bacteria in secondary treated municipal wastewater*. Ultrasonics Sonochemistry, 2009. Volume 16, 629-634.
- ❖ Droste, R.L. *Theory and practice of water and wastewater treatment*. John Wiley & sons. ISBN 0-471-12444-3, 2005.
- ❖ Eaton, A. D.; Clesceri, L. S.; Rice, W. E.; Greenberg, A.E. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st Edition. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), 2005. ISBN: 9780875530475.
 - Method 2120: *Color*.
 - Method 2350-B: *Oxidant demand/requirement. Chlorine demand*.2-40.
 - Method 2540-D: *Determination of suspended solids. Gravimetric Method*.
 - Method 3120 B: *Metals by plasma emission Inductively Coupled Plasma (ICP)*. 3-38.
 - Method 3500-Ca-B: *EDTA-Trimetric Method*.
 - Method 3500 Mg-B: *Magnesium. Calculation method*.3-83.
 - Method 4110-B: *Ion Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity*. 4-2.
 - Method 4500-CN⁻ (apartados A, B, C y E) & tabla 1060:I.
 - Method 4500 H-B: *Determination of pH. Electrometric method*.
 - Method 4500-O C: *Oxygen dissolved. Azide modification*. 4-131.
 - Method 4500-P B, C: *Phosphorous. Sample preparation; Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric Method; Ascorbic Acid Method*.
 - Method 5210 B: *Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en cinco días*.
 - Method 5310-B: *Total Organic Carbon. High Temperature Combustion Method*.

- Method 5520 C: *Oil and Grease. Partition-Infrared Method.* 5-37.
- Method 5520 F: *Oil and Grease. Hidrocarbons.* 5-39.
- Method 5540 C. *Surfactants. Anionic surfactants as MBAS.*5-47.
- Method 6200: *Volatile Organics Compounds.*
- Method 6410: *Extractable Base/Neutrals and Acids.*
- Method 6440B: *Liquid-liquid Extraction Chromatographic Method.*
- ❖ El-Rehaili, A.M. *Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination.* Water Research, 1995. Vol 29, 1571-1577.
- ❖ Environmental Protection Agency. *Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual.* United States, 1999.
 - Method 200.7 and 200.8: *Trace Element in water/wastes by ICP.*
 - Method 300.0: *Determination of inorganic anions by ion chromatography.* 1993.
 - Method 300.7: *Disolved Sodium, Amonium, Potassium, Magnesium and Calcium in Wet Deposition by chemically Suppressed Ion Cromatography.*
 - Method 418.1: *Petroleum Hydrocarbons, Total Recoverable.*
 - Method 524.2: *Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry.*
 - Method EPA 525.2: *Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry-Revision 2.0.*
 - Method 550: *Determination of Polycyclic Aromatic Hidrocarbons in Drinking Water by liquid-liquid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection.* July 1990.
 - Method 624: *Purgeables.*
 - Method 625: *Base/ neutrals and acids.* 40 CFR Part 136, 43385; Federal Register 49, No. 209.
 - Method 1625: *Volatile Organic Compounds- Isotope Dilution.*
 - Method 3550: *Extraction of organophosphorous compounds from solid matrices.*1984.
 - Method 3665: *Sulfuric acid/Permanganate cleanup*
- ❖ Farré, M.; Klöter, G.; Petrovic, M.; Alonso, C.; López de Alda, M.J.; Barceló, D. *Identifiction of toxic compounds in wastewater treatmen plants during a field experiment.* Analytica Chimica Acta, 2002. Volume 456, 19-30.
- ❖ Fernando, W.J.N. *Theoretical considerations and modelling of chemical inactivation of microorganisms: Inactivation of Giardia Cysts by free chlorine.* Journal of Theoretical Biology, 2009. 297-303.
- ❖ Fernando, W.J.N.; Othman, R. *Relevance of diffusion through bacterial spore coats/membranes and the associated concentration boundary layers in the initial lag phase of inactivation : a case study for Bacilus subtilis with ozone and monochloramine.* Journal of Mathematical BioSciences, 2006. Volume 199, 175-187.
- ❖ Folch, M; Alcalde, L; Tapias, J.C. *Secondary effluent reclamation: combination of pre-treatment and disinfection technologies.* Water Science and technology, 2008. Vol 57, 1963-1968.
- ❖ Friedler, E.; Katz, I.; Dosoretz, C.G. *Chlorination and coagulation as pretreatments for greywater desalination.* Desalination, 2008. Volume 222, 38-49.
- ❖ Gang, D.; Clevenger, T. E.; Banerji, S. K. *Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size.* Journal of Hazardous Materials, 2003. 1-12.

- ❖ Gómez-López, M.D.; Bayo, J.; García-Casales, M.S.; Angosto, J.M. *Decision support in disinfection technologies for treated wastewater reuse*. Journal of Cleaner Production, 2009. 1504-1511.
- ❖ Gompal K., Swarupa T.S., Luc B.J. y Prabha D.S. *Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water*. Journal of Hazardous Materials, 2007. Vol. 140, 1-6.
- ❖ González, S; Petrovic, M; Barceló, D. *Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalanian area (NE Spain)*. J.Chromatogr.A, 2004.111-120.
- ❖ Gyürek, L.L.; Finch, G.R. *Modeling water treatment chemical disinfection kinetics*. Journal of Environmental Engineering ASCE 124,1998. Volume 124, 783-793.
- ❖ Hass, C.N. *Kinetics of bacterial deactivation with chlorine*. Journal of the environmental engineering division-ASCE, 1979. Volume 105, 1198-1199.
- ❖ Haas, C.N. *Rational approaches in the analysis of chemical disinfection kinetics*. W.J. Cooper ed: Chemistry in water reuse. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Massachussets, 1981. Volume 179, 381-399.
- ❖ Hassani, M. *Estudio de los mecanismos de ensuciamiento y bioensuciamiento de las membranas de ósmosis inversa en la regeneración de las aguas residuales urbanas*. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz, 2007.
- ❖ Hassanli, A.M.; Ebrahimzadeh, 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, 2009. Volume 96, 93-99.
- ❖ Hassen, A.; Heyouni, A.; Shayeb, H.; Cherif, M.; Boudabous, A. *Inactivation of indicator bacteria in wastewater by chlorine-a kinetics study*. Bioresource Technology, 2000. Volume 72, 85-93.
- ❖ Hernando, M.D.; Malato, O.; Farré, M.; Fernández-Alba, A.R.; Barceló, D. *Application of ring study: Water toxicity determinations by bioluminescence assay with Vibrio fischeri*. Talanta, 2006. Vol. 69, 370-376.
- ❖ Huang, W. J.; Yeh, H.H. *Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon*. Water Research, 1999. Volume 33, 65-72.
- ❖ Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del agua (IDAEA).
- ❖ International Agency for Research on Cancer.
- ❖ ISO 5667-3:2003: Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: *Guía para la conservación y la manipulación de muestras*.
- ❖ ISO 5815-1989: DBO5 Water Quality- *Determination of biochemical oxygen demand after five days. Dilution and seeding method*.
- ❖ ISO 7027:1999. Water Quality-*Determination of turbidity*.
- ❖ ISO 7875/1-1984. *Determination of surfactants- part 1: Determination of anionic surfactants by the methylene blue spectrometric method*.
- ❖ Jordán, Y. *Regeneración de aguas residuales urbanas para su reutilización*. Postgrado de Ingeniería de los Recursos Hídricos. Noviembre 2008.
- ❖ 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, 2009. Volume 242, 297-312.
- ❖ Katsoyiannis and Samara. *Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, Northern Greece: occurrence and removal*. Water Research, 2006. Volume 38, 2685-2698.

- ❖ Knox, W.E.; Stumpf, P.K.; Green, D.E.; Auerbach, V.H. *The inhibition of sulfhydryl enzymes as the basis of the bactericidal action of chlorine*. Journal of bacteriology, 1948. Volume 55, 451-458.
- ❖ Koch B., Krasner S.W., Scimmenti M.J., y Schimpff W.K. *Predicting the formation of DBPs by the simulated distribution system*. Journal American Water Works Association, 1991. Vol. 83, 62-70.
- ❖ Koivunen, J.; Heinonen-Tanski, H. *Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments*. Water Research, 2005. Volume 39, 1519-1526.
- ❖ Kuster, M.; López de Alda, M.J.; Hernando, M.D; Petrovic, M.; Martín-Alonso, J.; Barceló, D. *Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens, and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)*. J. Hydrology, 2008. Volume 358, 112-123.
- ❖ Lázaro, P. *Regeneración de aguas depuradas mediante procesos físico-químicos y desinfección convencional*. Proyecto Fin de Carrera. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza, 2008.
- ❖ Lazarova, V.; Savoye, P.; Janex, M.L.; Blatchey, E.R.; Pommepuy, M. *Advanced wastewater disinfection technologies: state of the art and perspectives*. Water Science and Technology, 1999. Volume 40, 203-213.
- ❖ Lee, Y.; Von Gunten, U. *Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate^{VI}, an ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical)*. Water Research, 2009. Volume 44, 555-566.
- ❖ Lefevre, F.; Audic, J.M.; Ferrand, F. *Peracetic acid disinfection of secondary effluents discharged off coastal seawater*. Water Science & Technology, 1992. Volume 25, 155-164.
- ❖ Lewis Publishers. *Health effects of drinking water treatment technologies*. ISBN 0-87371-223-4, 1989.
- ❖ 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.
- ❖ Mandra, V.; Lazarova, V.; Dumoutier, N.; Audic, J.M. *Étude comparative de la désinfection des eaux résiduaires urbaines par l'acide peracétique, l'irradiation UV et l'ozone*. Proc. Colloque Journées Information des Eaux. APTEN, Poitiers, 1996.
- ❖ Matamoros, V.; Mujeriego, R.; Bayona, J.M. *Trihalomethane occurrence in chlorinated reclaimed water at full-scale wastewater treatment plants in NE Spain*. Water Research, 2007. Volume 41, 3337-3344.
- ❖ Metcalf y Eddy. *Ingeniería de aguas residuales: Tratamiento, vertido y reutilización*. Editorial Mc. Graw-Hill. Madrid, España, 1995.
- ❖ Miguel, N. *Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada*. Tesis Doctoral. Zaragoza, 2010.
- ❖ Ministerio de Medio ambiente. *Programa A.G.U.A.* 2008. <http://hispagua.cedex.es/>
- ❖ Molleda, P.; Blanco, I.; Ansola, G.; de Luis, E.; *Removal of wastewater pathogen indicators in a constructed wetland in Leon, Spain*. Ecological Engineering, 2008. Volume 33, 252-257.
- ❖ Mujeriego, R. *Riego con agua residual municipal regenerada. Manual práctico*. Ed. Universidad Politécnica de Cataluña, 1990.
- ❖ 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, 2008. Volume 74, 37-44
- ❖ Nelson, J.; Bishay, F.; Van Roodsebar, A.; Ikonomon, M.; C.P. Low, F. *The use of in vitro bioassays to quantify endocrine disrupting chemicals in municipal wastewater treatment plant effluents*. Science of the Total Environment, 2007. Vol 374, 80-90.

- ❖ Nieminski, E.C., S. Chaudhuri, y Lamoreaux T. *The occurrence of DBPs in Utah Drinking Waters*. Journal American Water Works Association, 1993. Vol. 85, 98-105.
- ❖ Nokes C.J., Fenton E y Randall C.J. *Modelling the formation of brominated trihalomethanes in chlorinated drinking waters*. Water Research, 1999. Vol. 33, 3557-3568.
- ❖ Nurizzo, C.; Antonelli, M.; Profaizer, M.; Romele, L. *By-products in surface and reclaimed water disinfected with various agents*. Desalination, 2005. Volume 176, 241-253.
- ❖ Organización Mundial de la Salud.
 - *Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture*. Serie de Documentos Técnicos No. 778. Ginebra, Suiza, 1989.
 - *Guidelines for Drinking-Water Quality*. The 2nd Edition, 1993. Vol. 1. ISBN 92 4 154460
- ❖ Petrovic, M.; Gerhinger, P.; Eschweiler, H.; Barceló, D. *Radiolytic decomposition of multi-class surfactants and their biotransformation products in sewage treatment plant effluents*. Chemosphere, 2007. Vol.66, 114-122, (2007).
- ❖ prEN ISO 12780. *Detection and enumeration of Pseudomonas aeruginosa by membrane filtration*. Julio 2002.
- ❖ Qiang, A.M.; Adams, C.D. *Determination of monochloramine formation rate constants with stopped-flow spectrophotometry*. Environmental Science and Technology, 2004. Volume 38, 1435-1444.
- ❖ Radjenović, J.; Petrović, M.; Barceló, D. *Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment*. Water Research, 2009. Volume 43, 831-841.
- ❖ Rajala-Mustonen, R.L.; Toivola, P.S.; Heinonen-Tanski, H. *Effects of peracetic acid and UV irradiation on the inactivation of coliphages in wastewater*. Water Science and Technology, 1997. Volume 35, 237-241.
- ❖ *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 08/12/07).
- ❖ Reckhow, D.A.; Singer, P.C.; Malcom, R.L. *Chlorination of humic materials: byproduct formation an chemical interpretations*. Environmental Science and Technology, 1990. Volume 24, 1655.
- ❖ Richardson S. D., Plewa M. J., Wagner E. D., Schoeny R. y DeMarini D. M. *Occurrence, Genotoxicity, and Carcinogenicity of emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research mutation* Research-Reviews in Mutation Research, 2007. Volume 636, 178-242.
- ❖ Rook, J.J. *Formation of haloforms during chlorination of natural Waters*. Water Treatment Examination, 1974. Volume 23, 234-243.
- ❖ Sánchez, C. *Desinfección de aguas residuales con ácido peracético: factores condicionantes y modelo cinético*. Tesis doctoral. Universidad de Cantabria, 2005.
- ❖ 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, 2009. Volume 164, 1509-1516.
- ❖ Selleck, R.E.; Saunier, B.M.; Collins, H.F.; *Kinetics of bacterial deactivation with chlorine*. Journal of Environmental Engineering Division-ASCE, 1978. Volume 104, 1197-1212.
- ❖ Sun, Y.X.; Wu, Q.Y.; Hu, H.Y.; Tian, J. *Effect of ammonia on the formation of THMs an HAAs in secondary effluent chlorination*. Chemosphere, 2009. Volume 76, 631-637.
- ❖ Tan, B.L.L.; Hawker, D.W.; Müller, J.F.; Leusch, F.D.L.; Tremblay, L.A.; Chapman, H.F. *Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab an passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia*. Environmental International, 2007. Volume 33, 654-669.

- ❖ Tyrrel, S.A.; Rippey, S.R.; Watkins, W.D. *Indicators in secondary sewage effluents using chlorine and ozone*. Water Research, 1995. Vol.29, 2483-2490.
- ❖ UNE-EN ISO 5663/840: *Determination of Kjeldahl-nitrogen Method after mineralization with selenium*.
- ❖ UNE-EN ISO 7888:1985: *determinación de conductividad por el método electrométrico*.
- ❖ UNE-EN ISO 7899-2. *Detección y recuento de enterococos intestinales*. Parte 2: Método de filtración de membrana. Mayo 2001.
- ❖ UNE-EN ISO 9308-1. *Detección y recuento de Escherichia coli y de bacterias coliformes*. Parte 1: Método de filtración en membrana. Octubre 2001.
- ❖ UNE-EN 13506:2002 *Determinación del mercurio por espectrometría de fluorescencia atómica*.
- ❖ UNE-EN 26461-2. *Detección y recuento de los esporos de microorganismos anaerobios sulfito-reductores (clostridia)*. Parte 2: Método de filtración por membrana. Junio 1995.
- ❖ United States Environmental Protection Agency. 410.4: *Método semi-automático de determinación colorimétrica de la demanda química de oxígeno*.
- ❖ U.S. Environmental Protection Agency. Method 600/8-90/004: *PCBs* P. J. Marsden, Analysis of PCBs. EMSL-Las Vegas, NV.
- ❖ U.S. Environmental Protection Agency.
 - *Guideline of water reuse*. 2004.
 - *Drinking Water Treatment*.1999.
- ❖ Verlicchi, P.; Galletti, A.; Masotti, L. *A promising practice to reclaim treated wastewater for reuse: Chemical disinfection followed by natural systems*. Desalination, 2009. Volume 247, 490-508.
- ❖ Victoria J., Galván M. *Pseudomonas aeruginosa as an indicator of health risk in water for human consumption*. Water Science and Technology, 2001, Volume 43, 49-52.
- ❖ Villanueva C.M., Cantor K.P., Cordier S., Jaakkola J.J., King W.D., Lynch C.E., Porru S y Kogevinas M. *Disinfection by-products and bladder cancer: a pooled analysis*. Epidemiology, 2004 Vol. 15, 357-367.
- ❖ Wang, C.; Wang, Y.; Kiefer, F.; Yediler, W.; Zijian Wang, A. *Kettrup Ecotoxicological and chemical characterization of selected treatment process effluents of municipal sewage treatment plant*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003. Volume 56, 211-217.
- ❖ Warton, B.; Heitz, A.; Joll, C.; Kagi, R. *A new method for calculation of the chlorine demand of natural and treated waters*. Water Research, 2006. Vol. 40, 2887-2884.
- ❖ Wéry, N.; Lhoutellier, C.; Ducray, F.; Delgenès, J-P.; Godon, J-J. *Behaviour of pathogenic and indicator bacteria during urban wastewater treatment and sludge composting, as revealed by quantitative PCR*. Water Research, 2008. Volume 42, 53-62.
- ❖ White, G.C. *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. 5th edition, 2010. Wiley Interscience, New York, NY.
- ❖ Winward, G.P.; Mavery, L. M.; Sthephenson, T.; Jefferson, B. *Chlorine disinfection of grey water for reuse: Effect of organics and particles*. Water Research, 2008. Volume 42, 483-491.
- ❖ Xue, S.; Wang, K.; Qing-Liang, Z.; Liang-Liang, Wei. *Chlorine reactivity and transformation of effluent dissolved organic fractions during chlorination*. Desalination, 2009. Vol. 249, 63-71.
- ❖ Yang, S.; Shang, C.; Huang, J.C.; *DBP formation in breakpoint chlorination of wastewater*. Water Research, 2005. Volume 39, 4755-4767.
- ❖ Yates, M.V., Gerba, C.P. *Microbial considerations in wastewater reclamation and reuse*. Wastewater Reclamation and Reuse. Water Quality Management Library, 1998. Volume 10, 437-488. 1998.